



Ricardo Luiz Fernandes de Carvalho
Licenciado em Engenharia Mecânica

Efeito da adição de *biochar* na produção de biogás e biometano

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia das Energias Renováveis

Orientador: Professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da
UNL/FCT

Co-orientador: Professor Doutor Mário Ventim Neves,
Professor Auxiliar da UNL/FCT

Júri:

Presidente: Professor Doutor Stanimir Stoyanov Valtchev (FCT/UNL)

Arguente: Doutora Isabel Paula Ramos Marques (LNEG)

Vogal: Professor Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes (FCT/UNL)



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2019

Efeito da adição de *biochar* na produção de biogás e biometano

© Ricardo Luiz Fernandes de Carvalho

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova e Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Doutor Nuno Lapa, Professor Auxiliar da FCT-UNL, por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho, bem como pela orientação, ajuda no trabalho laboratorial, na parte escrita da dissertação, amizade e conhecimentos transmitidos.

Ao Professor Doutor Mário Ventim Neves, Professor Auxiliar da FCT-UNL, por me ter dado a oportunidade de realizar o Mestrado em Engenharia das Energias Renováveis e por ter coorientado este trabalho.

À Elena Surra, aluna de Doutoramento da FCT-UNL, pela ajuda na apresentação do presente trabalho na 5th International Conference Wastes 2019.

Aos meus colegas de laboratório, Inês Martins, Diogo Salvaterra e Diogo Dias pela ajuda e disposição durante todo este ciclo.

À Doutora Maria Bernardo, investigadora de pós-doutoramento da FCT-UNL, pelo apoio prestado durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do DCTB/FCT/UNL, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do DCTB/FCT/UNL, por manterem sempre o laboratório e os materiais disponíveis e em ótimas condições.

À Valorsul por possibilitar a recolha das amostras utilizadas para o desenvolvimento dos ensaios.

Aos amigos que fiz durante todo este período e que fizeram com que não me sentisse sozinho com a distância de casa.

Finalmente, ao meu marido, Renan, pelo apoio e por suportar a distância durante estes dois anos.

Este trabalho foi financiado pelo Laboratório Associado para a Química Verde - LAQV financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (UID/QUI/50006/2019).

RESUMO

A digestão anaeróbia (DA) é uma das opções para a produção de um combustível renovável – biogás – e, simultaneamente, resolver o problema da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU) que vem aumentando devido aos padrões de consumo e ao aumento da população.

Este estudo foi realizado em três ensaios. O Ensaio 1 procurou avaliar o efeito da adição de *biochar*, produzido a partir de biomassa florestal, em diferentes concentrações e granulometrias, na DA da FORSU. Foram realizados ensaios em descontinuo e observou-se que os biorreatores com *biochar* apresentaram uma menor *lag phase*. O biorreator com a maior concentração de *biochar* (15 g/L) e com a menor granulometria (<250 µm) foi o que teve melhor desempenho, tendo proporcionado uma *lag phase* com uma redução de 22,2% relativamente ao biorreator de controlo e uma produção de biogás com um acréscimo de 31,3% comparativamente àquele biorreator. O teor de CH₄ apresentou um aumento de 4,8% nos biorreatores que receberam o *biochar*. Este estudo sugere que o *biochar* tem um efeito muito positivo na DA, acelerando-a e promovendo uma maior produção de biogás.

O Ensaio 2 pretendeu avaliar, a partir do melhor resultado obtido no Ensaio 1 (granulometria <250 µm e concentração 15 g/L), o comportamento do *biochar* a longo prazo, sendo feita a substituição do substrato durante cinco ciclos de alimentação e sendo mantida a lama anaeróbia e o *biochar* nos biorreatores. O biorreator que recebeu o *biochar* apresentou o melhor resultado no ciclo de alimentação 1, apresentando uma *lag phase* inferior em 18,1% relativamente ao controlo, bem como uma produção de metano 6% superior. Nos ciclos de alimentação 2, 3, 4 e 5, a condição experimental com *biochar* obteve maior produção de metano, relativamente ao controlo, variando de 8% (ciclo 2) até 30% (ciclo 4). Também se observou que o biorreator com *biochar* apresentou uma maior razão diária na produção de metano, relativamente ao biorreator de controlo, em todos os ciclos deste ensaio, levando a um encerramento do processo de DA mais rapidamente. Foi possível observar-se que, a longo prazo, o *biochar* manteve o efeito positivo no processo de DA, tendendo a aumentar a produção acumulada de metano relativamente ao controlo.

O Ensaio 3 procurou avaliar o comportamento do *biochar* no processo de DA após a sua lavagem e lixiviação de nutrientes da sua estrutura. O biorreator que recebeu o *biochar* lavado apresentou uma *lag phase* com um decréscimo de 21,4% em relação ao controlo e uma produção de metano acumulada com um aumento de 11,5%. Desta forma, este ensaio sugere que os efeitos positivos do *biochar* na DA não se devem apenas à lixiviação de nutrientes, mas sim, à sua estrutura física.

Palavras-chave: *Biochar*; Biogás; Digestão anaeróbia; Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos.

ABSTRACT

The anaerobic digestion (AD) is one of the options for producing a renewable fuel – biogas – and, at the same time, solving the problem of the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW), which have increased due to the consumption patterns and increase in human population.

This study was conducted in three assays. The assay 1 aimed to evaluate the effect of biochar addition, produced from forest biomass, in different concentrations and particle sizes, to the AD of OFMSW. Batch assays were performed, being observed a lower lag phase in the bioreactors containing biochar. The bioreactor with the highest biochar concentration (15 g/L) and the smallest particle size (<250 µm) performed better, providing a lag phase with a reduction of 22.2% compared to the control bioreactor and a biogas production with an increase of 31.3% compared to that bioreactor. The CH₄ content showed an increase of 4.8% in the bioreactors that contained the biochar. This study suggests that the biochar has a very positive effect on AD, speeding up the process and promoting higher biogas production.

The assay 2 intended to evaluate, from the best result obtained in Assay 1 (particle size <250 µm and concentration 15 g/L), the long-term biochar behaviour, by doing a substrate addition during five feeding cycles and maintaining both the anaerobic sludge and biochar inside the bioreactors. The bioreactor that received the biochar had the best result in the feeding cycle 1, with a lower lag phase of about 18.1% than the control test and an increase of methane production of 6%. In the feeding cycles 2, 3, 4 and 5, the experimental condition with biochar obtained higher methane production, compared to the control test, ranging from an increase of 8% (feeding cycle 2) to 30% (feeding cycle 4). The bioreactor containing the biochar also presented a higher daily rate production of methane compared to the control bioreactor in all feeding cycles, leading to a faster end of the AD process. It has been observed that, in the long run, biochar kept the positive effect on the AD process, tending to increase the accumulated methane production compared to the control test.

The assay 3 sought to evaluate the effect of biochar in the AD process after washing and leaching the nutrients from its structure. The bioreactor receiving the washed biochar showed a lag phase with a decrease of 21.4% over the control and an accumulated methane production with an increase of 11.5%. Thus, this assay suggests that the positive effects of biochar on AD are not due only to the nutrient leaching, but to its physical structure.

Keywords: Anaerobic digestion; Biochar; Biogas; Organic fraction of municipal solid waste.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Resíduos sólidos urbanos	2
1.1.1.	Panorama Europeu.....	3
1.1.2.	Panorama Português.....	3
1.2.	Biogás na Europa e em Portugal.....	6
1.3.	Digestão anaeróbia	7
1.3.1.	Etapas da DA.....	8
1.3.2.	Parâmetros que afetam a DA.....	10
1.3.3.	Tipos de Biorreatores em Função da Alimentação.....	14
1.3.4.	Produtos da DA	16
1.4.	<i>Biochars</i>	19
1.4.1.	Modos de produção de <i>biochar</i>	20
1.4.2.	Fornos de carvão	21
1.4.3.	Aplicações	22
1.5.	Motivação do presente trabalho e seu caráter inovador.....	25
2.	Materiais e Métodos.....	27
2.1.	Lama anaeróbia (inóculo) e substrato orgânico.....	27
2.1.1.	Teor de sólidos	27
2.1.2.	CQO	29
2.1.3.	Nitrogénio	30
2.1.4.	Cargas aplicadas, eficiência de remoção e rendimentos de produção	32
2.2.	Caracterização do <i>biochar</i>	34
2.2.1.	Distribuição granulométrica do <i>biochar</i>	34
2.2.2.	Análise próxima do <i>biochar</i>	34
2.2.3.	Análise mineral do <i>biochar</i>	36
2.2.4.	Análise termogravimétrica, textural e elemental do <i>biochar</i>	37
2.2.5.	Ensaio de lixiviação do <i>biochar</i>	37
2.3.	Ensaio experimentais	38
2.3.1.	Ensaio 1	38
2.3.2.	Ensaio 2	40
2.3.3.	Ensaio 3	41
2.4.	Modelação matemática da produção de biogás e metano.....	41
2.5.	Cálculo da energia elétrica potencial.....	42
3.	Resultados e Discussão.....	45
3.1.	Caracterização do inóculo, substrato e da mistura Inóculo/Substrato (I/S)	45
3.1.1.	Cargas orgânicas aplicadas aos biorreatores	47
3.2.	Caracterização do <i>biochar</i>	48
3.2.1.	Ensaio granulométrico.....	48
3.2.2.	Análise próxima	48
3.2.3.	Análise elemental	49
3.2.4.	Análise termogravimétrica	51

3.2.5.	Caracterização textural	51
3.2.6.	Análise mineral	52
3.2.7.	Ensaio de lixiviação	53
3.3.	Ensaio de DA.....	55
3.3.1.	Ensaio 1.....	55
3.3.2.	Ensaio 2.....	63
3.3.3.	Ensaio 3.....	70
3.3.4.	Modelo matemático de Gompertz.....	73
4.	Conclusões	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Composição do tratamento dos RSU na Europa entre os anos de 1995 e 2017	4
Figura 1.2. Metas PERSU I e situação verificada em 2005	4
Figura 1.3. Evolução da deposição de RUB em aterro em Portugal continental	5
Figura 1.4. Evolução energia primária a partir da produção de biogás na UE	7
Figura 1.5. Principais etapas do processo de DA	8
Figura 1.6. Taxa de crescimento dos microrganismos nas diferentes faixas de temperatura	11
Figura 1.7. Tipo de tratamento do biogás e sua utilização	17
Figura 1.8. Modelos de fornos de carvão em alvenaria (a) e metálico (b)	22
Figura 1.9. a) Transferência de elétrons a partir do H ₂ na IET b) Transferência de elétrons por DIET com auxílio de um material condutor (material indicado com a cor roxa)	24
Figura 2.1. Crivagem do substrato obtido na Valorsul	27
Figura 2.2. Crivos e agitador de peneiros utilizados no ensaio de distribuição granulométrica	34
Figura 2.3. Garrafas, contendo o <i>biochar</i> , no agitador rotativo para o ensaio de lixiviação	38
Figura 2.4. Imagem da montagem experimental do Ensaio 1	40
Figura 2.5. Regime de alimentação dos biorreatores no Ensaio 2	40
Figura 2.6. Lavagem do <i>biochar</i> sob ação de vácuo	41
Figura 3.1. Curva de distribuição granulométrica acumulada do <i>biochar</i>	48
Figura 3.2. TGA do <i>biochar</i>	51
Figura 3.3. Volume acumulado específico de biogás para as diferentes condições experimentais testadas no Ensaio 1	56
Figura 3.4. Composição do biogás (valores expressos em % v/v)	59
Figura 3.5. Eficiência de remoção de SV, CQOt e CQOs nas diferentes condições experimentais do Ensaio 1	61
Figura 3.6. Rendimento da produção de biogás, em cada uma das condições experimentais do Ensaio 1	63
Figura 3.7. Produção acumulada de CH ₄ nos cinco ciclos de alimentação do Ensaio 2, nas condições experimentais 1 e 2	65
Figura 3.8. Produção acumulada teórica de metano, consolidada para 5 ciclos de alimentação sucessivos	67
Figura 3.9. Eficiência de remoção de SV em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2	67
Figura 3.10. Eficiência de remoção de CQOs em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2	67
Figura 3.11. Rendimento na produção de metano em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2	68

Figura 3.12. Energia elétrica que poderá ser produzida potencialmente a partir dos volumes acumulados de metano obtidos nas duas condições experimentais do Ensaio 2.....	69
Figura 3.13. Energia elétrica que poderá ser produzida potencialmente a partir dos volumes acumulados de biogás obtidos nas duas condições experimentais do Ensaio 2	69
Figura 3.14. Produção acumulada de metano nas duas condições experimentais do Ensaio 3.....	70
Figura 3.15. Eficiência de remoção de SV, CQOt e CQOs nas duas condições experimentais do Ensaio 3	71
Figura 3.16. Rendimento na produção de metano nas duas condições experimentais do ensaio 3.....	72
Figura 3.17. Variação do pH entre a mistura inicial e o digerido no final do processo de DA, nas duas condições experimentais do Ensaio 3	73
Figura 3.18. Ajustamento do modelo de Gompertz aos resultados experimentais do ensaio 1 deste trabalho	75
Figura 3.19. Ajustamento do modelo de Gompertz aos resultados experimentais dos ensaios 2 e 3 deste trabalho.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Concentrações inibitórias de substâncias inorgânicas	14
Tabela 1.2. Parâmetros de operação e rendimentos dos produtos para os diferentes processos da pirólise.....	21
Tabela 2.1. Concentrações e granulometrias do <i>biochar</i> introduzido em cada biorreator no Ensaio 1	39
Tabela 3.1. Caracterização dos inóculos utilizados em todos os ensaios.....	45
Tabela 3.2. Caracterização dos inóculos utilizados em todos os ensaios.....	45
Tabela 3.3. Caracterização físico-química da mistura inicial, colocada em cada biorreator nos diferentes ensaios.....	45
Tabela 3.4. Cargas volumétricas de SV aplicadas aos biorreatores, nos diferentes ensaios.	45
Tabela 3.5. Análise próxima do <i>biochar</i>	45
Tabela 3.6. Análise elementar do <i>biochar</i> (base tal e qual).....	45
Tabela 3.7. Razão H/C e O/C do Ecochar e comparação com valores de bibliografia.....	50
Tabela 3.8. Parâmetros texturais do <i>biochar</i>	52
Tabela 3.9. Análise mineral do <i>biochar</i>	53
Tabela 3.10. Concentrações dos elementos no lixiviado do <i>biochar</i>	54
Tabela 3.11. Caracterização das misturas iniciais e do digerido no final do processo de DA, em cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.	52
Tabela 3.12. Valores de N-K, N-NH ₄ ⁺ , N-Org e pH na mistura inicial e no digerido obtido no final do processo de DA, para cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.	63
Tabela 3.13. Constantes cinéticas do modelo de Gompertz aplicado ao volume de biogás (Ensaio 1) e volume de metano (Ensaio 2 e 3) e coeficiente de determinação (R ²).	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABET – Área específica aparente;

AC – Ácido acético

AOV – Ácidos Orgênicos Voláteis

BioH₂ – biohidrogênio

C1 a C5 – Ciclos de alimentação do ensaio 2

CA – Carvão ativado

CF – Carbono fixo

Cin – Cinzas

CH₄ – Biometano

CQOs – Carência química de oxigênio solúvel

CQOt - Carência química de oxigênio total

DA – Digestão anaeróbia

DIET – *Direct Interspecies Electron Transfer*

ENRRUBDA – Estratégia Nacional para a Redução dos Resíduos Biodegradáveis Destinados aos Aterros

ETVO - Estação de Tratamento e Valorização Orgânica

EXP 1 a 7 – Condições experimentais do ensaio 1

EXP 2.1 e 2.2 – Condições experimentais do ensaio 2

EXP 3.1 e 3.2 – Condições experimentais do ensaio 3

FORSU – Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos

Hum – Humidade

IET – *Interspecies Electron Transfer*

I/S - Razão inóculo/substrato

MV – Matéria volátil

N-K – Nitrogênio Kjeldhal

N-NH₄⁺ – Nitrogênio amoniacal

N-Org – Nitrogênio orgânico

OLR - Carga orgânica aplicada

OMS - Organização Mundial da Saúde

P – Produção máxima de biogás ou CH_4

PNAER – Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis

PERSU I – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos

RED - Diretiva Energias Renováveis

REP - Responsabilidade Estendida do Produtor

R_{max} – Taxa máxima diária de produção de biogás ou CH_4

RSU – Resíduos sólidos urbanos

RUB – Resíduos urbanos biodegradáveis

SF – Sólidos fixos

ST – Sólidos totais

SV – Sólidos voláteis

TAN - Nitrogénio amoniacal total

TGA – Análise termogravimétrica

TRS – Tempo de retenção dos sólidos

UE – União Europeia

V_m – Volume total de poros

1. Introdução

As alterações climáticas provocadas pelo aquecimento global, presenciadas nas últimas décadas, colocaram a questão de sustentabilidade como um dos assuntos prioritários para as Nações Unidas, levando esta a lançar, em 2015, os 17 Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável na Agenda 2030 (Centro Regional de Informações das Nações Unidas, 2015). A publicação do livro “Primavera Silenciosa”, de Rachel Carson, em 1962, é considerado um marco na percepção de que o ambiente e o desenvolvimento estão interligados. À época, o livro tratava do aumento do nível de pesticidas na agricultura e seus possíveis impactos catastróficos. A partir disto, várias ações passaram a ser realizadas em prol do Ambiente, até que, em 1987, é lançado o “Relatório de Brundtland” intitulado “O Nosso Futuro Comum”. Neste documento é dito que o consumo das gerações presentes não deve comprometer as necessidades das gerações futuras. Apontando, assim, para a incompatibilidade entre o consumo nessa década de 80 e o necessário desenvolvimento sustentável.

Atualmente, a sociedade baseia o seu consumo numa procura desenfreada de novos e mais produtos, gerando uma quantidade de resíduos considerável, trazendo desequilíbrio ambiental e problemas de saúde pública (Trotta, 2011). Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO, 2017), é estimado que 30% de toda a comida produzida no mundo seja desperdiçada ou perdida durante a cadeia produtiva, o que é equivalente a aproximadamente 1,3 mil milhões de toneladas. A biomassa proveniente da parte orgânica dos resíduos sólidos urbanos, também conhecida como resíduos alimentares, pode ser usada para produzir biohidrogénio (bioH_2) e biometano (CH_4) a partir de processos fermentativos, como a digestão anaeróbia (DA) (Algapani et al., 2018). A partir dos produtos destes processos fermentativos é possível gerar-se energia, seja pela queima direta e produção de eletricidade, seja pela incorporação do biometano na rede de gás natural ou na utilização do bio-H_2 em conjunto com células de combustíveis (Jende et al., 2015).

A DA é um processo biológico complexo que converte matéria orgânica em biogás. Ela possui diversas etapas que envolvem diferentes microrganismos que cooperam para produzir metano a partir da hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Li et al., 2015). Na hidrólise as moléculas são quebradas em compostos com tamanhos inferiores aos iniciais e que serão, então, degradados pelas bactérias da acidogénese e acetogénese que vão formar os ácidos orgânicos, hidrogénio e gás carbônico. Esses, por sua vez, serão consumidos pelas arqueobactérias metanogénicas para gerar CH_4 e CO_2 (Townsend, 1981).

Como a DA depende de um consórcio de diferentes tipos de microrganismos e cada um tem as condições ótimas de atuação, muitas vezes há instabilidade, parando o processo. Diversos fatores, como o pH e a presença de amônia, podem gerar distúrbios e, por isso, muitos estudos vêm sendo aplicados para se conseguir a otimização do processo (Fagbohunge et al., 2017). Um deles é a divisão do processo em dois estágios, uma vez que as bactérias acidogénicas e acetogénicas têm melhor desempenho em meios mais ácidos e as arqueobactérias metanogénicas em meios mais básicos (Algapani et al., 2018). Outra forma que vem ganhando atenção recentemente é a adição de *biochar*, *hidrochar* e carvões ativados nos biorreatores para que possa dar estabilidade ao sistema, quer pela

adsorção da amônia do meio, quer pela imobilização das bactérias em uma superfície maior (Fagbohunge et al., 2017).

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da DA a partir da adição de *biochar*, com diferentes concentrações e diferentes granulometrias, em biorreatores trabalhando em descontínuo com a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos da região metropolitana de Lisboa. Pretende-se verificar o volume, composição e tempo de produção do biogás.

1.1. Resíduos sólidos urbanos

De acordo com o Decreto-Lei nº 239/97, do Ministério do Ambiente, os resíduos sólidos urbanos (RSU) são definidos como “os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do setor de serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer dos casos, a produção diária não exceda 1100 L por produtor”.

O abandono de resíduos em locais sem ocupação resultou, no passado, no aparecimento de diversos tipos de poluição, assim como o surgimento de vetores que põem em risco a saúde humana, como a peste bubônica na idade medieval. A partir da Revolução Industrial passou-se a ter um desenvolvimento económico e industrial mais acelerado e, conseqüentemente, uma maior produção de resíduos dificultando ainda mais a gestão destes (Trotta, 2011).

De acordo com Pereira & Curi (2012), apenas no século XX é que se passou a dar atenção à ineficiente gestão dos resíduos sólidos. Podem ser destacadas três fases na evolução da gestão dos resíduos, que inicialmente ocorreram nos países desenvolvidos, expandindo-se posteriormente para outros países, devido a sua importância e apoio dado aos países em desenvolvimento:

- Fase 1: dura até à década de 70 e tem como principal ação a deposição dos resíduos em aterros ou o envio para incineradores. Ou seja, estava concentrada no final da cadeia produtiva apenas. Em Portugal, a deposição dos resíduos em aterros só se inicia na década de 1990, com o encerramento de inúmeras lixeiras existentes por todo o país. A incineração só se inicia no final da década de 1990 e princípio de década de 2000.
- Fase 2: passa-se a dar atenção prioritária à reciclagem e recuperação dos materiais, estabelecendo-se, assim, uma nova relação entre produtores e consumidores e destes com os distribuidores.
- Fase 3: o final da década de 80 marca uma transformação na gestão dos resíduos sólidos. Passou-se, então, a concentrar-se na redução do volume de resíduos em toda a cadeia produtiva; em vez de se reciclar, a prioridade é agora a reutilização. Outra ação é o aproveitamento da energia presente nos resíduos em incineradores antes de serem depositados em aterros. Em Portugal, esta fase só aparece no início da década de 2000 e o país continua ainda a fazer um enorme esforço da prevenção de resíduos e na sua reutilização.

Segundo Trotta (2011), atualmente as diretrizes são, por ordem decrescente de prioridade: 1) evitar, ou nos casos que não for possível, 2) diminuir a produção de resíduos; 3) reutilizar ou, quando isso não for possível, 4) reciclar; 5) utilizar a energia contida nos resíduos; 5) tornar os resíduos inertes antes da deposição em aterro.

1.1.1. Panorama Europeu

A União Europeia lançou, em 2008, a Diretiva Quadro de Resíduos nº 2008/98/CE, que veio rever os conceitos da Diretiva nº 2006/12/CE. Esta diretiva estabeleceu as medidas de proteção do ambiente e de saúde humana, prevenindo ou reduzindo os impactos de correntes da geração e gestão dos resíduos. É elencado uma hierarquia de propostas de gestão de resíduos, sendo a valorização orgânica um dos tratamentos prioritários. Em dezembro de 2008 foi lançado o livro verde, que tem como objetivo explorar as diversas potencialidades para a gestão de bio-resíduos na UE (Carrilho, 2012).

O Regulamento nº 1774/2002 (CE) estabelece as regras sanitárias dos subprodutos animais que não são destinados ao consumo humano. Ele relata os requisitos específicos que uma unidade de digestão anaeróbia deve seguir estando inserida no espaço geográfico da UE, categorizando os subprodutos em categorias, de acordo com a sua perigosidade (Carrilho, 2012).

As diretrizes da União Europeia (UE) afirmam que os RSUs devem ser manuseados e descartados próximo do local onde são gerados. Para alcançar esse objetivo, cada Estado-Membro da UE tem que criar áreas territoriais onde possa tratar e descartar os RSUs gerados. Essa política está enraizada em dois pilares: Princípio da Autossuficiência e Princípio da Proximidade. Esses princípios impõem o estabelecimento de uma rede integrada de instalações municipais de tratamento de resíduos, a fim de garantir, a cada comunidade, uma capacidade autossuficiente de descarte e recuperação, de modo que os resíduos sejam processados nas proximidades onde são gerados. A política resultante visa atingir dois objetivos principais: o primeiro é impedir a criação de áreas poluidoras em regiões com baixos padrões ambientais; o segundo é aumentar a consciencialização das comunidades locais sobre as suas responsabilidades ambientais (Reggiani & Silvestri, 2018).

Outro princípio no qual o atual regulamento da UE se baseia é a Responsabilidade Estendida do Produtor (REP). Segundo ele, todos os sujeitos que atuam nas cadeias de produção e distribuição de mercadorias são responsáveis pelo desvio final desses bens do aterro, quando transformados em resíduos. Como consequência, o REP e suas metas de reutilização-recuperação reduzem potencialmente a quantidade de resíduos que chega às instalações de descarte (Reggiani & Silvestri, 2018). A Figura 1.1 apresenta a evolução do tratamento dos RSUs na Europa entre os anos de 1995 e 2017.

1.1.2. Panorama Português

A primeira versão do Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU I) tinha como principais metas: erradicação total das lixeiras; cumprir os objetivos europeus de reciclagem de

embalagens para 2005; promover circuitos de transporte e recolha para os RSU; implantação de sistemas intermunicipais (gestão realizada por associação de municípios) e multimunicipais (gestão realizada por pelo menos dois municípios) de gestão de RSU. A Figura 1.2 mostra a avaliação feita das metas do PERSU I. Segundo Jacinto et al. (2014) e Nunes (2017), apesar de as metas não terem sido cumpridas em sua maioria o resultado foi positivo. Porém, é possível notar que algumas metas não foram cumpridas e globalmente o resultado foi negativo, resolveram-se problemas graves quanto às lixeiras, porém em relação à recuperação material e orgânica ainda está muito aquém do planeado.

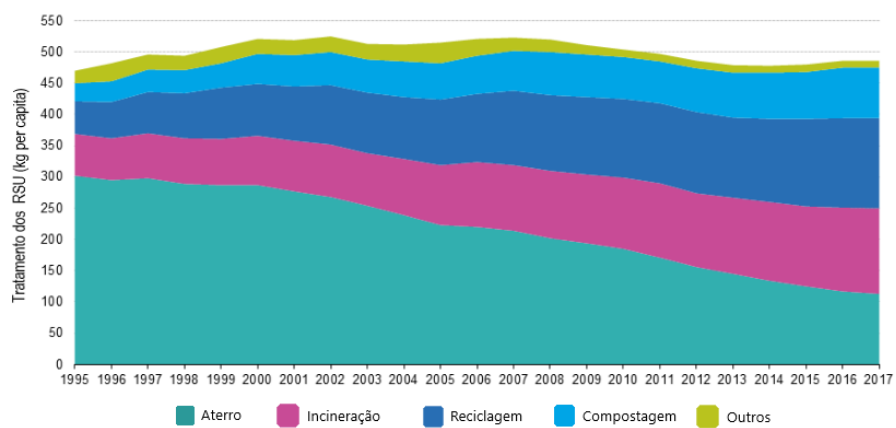


Figure 1.1. Composição do tratamento dos RSU na Europa entre os anos de 1995 e 2017 (Adaptado de Portal Eurostat, 2019).

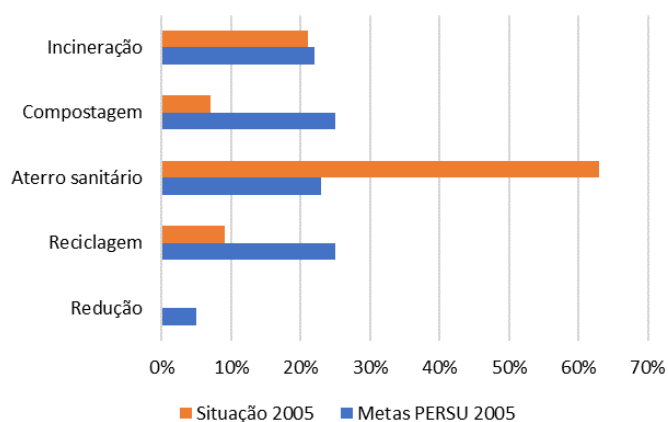


Figura 1.2. Metas PERSU I e situação verificada em 2005 (Adaptado de Jacinto et al., 2014)

Em 2003, o governo português lançou a Estratégia Nacional para a Redução dos Resíduos Biodegradáveis Destinados aos Aterros (ENRRUBDA) que trouxe metas em três diferentes frentes:

- Redução na fonte: intervenção na geração dos resíduos orgânicos, nomeadamente, distribuidores, restauração, cantinas, consumidores individuais, entre muitos outros.
- Recolha seletiva: visando a recolha separada da matéria orgânica.
- Valorização orgânica: visando a valorização da componente orgânica dos RSU por processos aeróbios ou anaeróbios

Assim, passou-se a priorizar a compostagem e a DA como forma de valorização da componente orgânica dos RSU. No caso da DA, a valorização compreende não apenas a valorização material dos compostos orgânicos, mas também a valorização energética. Promove-se, desta forma, novos mercados para os produtos resultantes do tratamento destes resíduos (Trotta, 2011).

Em 2007 foi lançado o PERSU II, aprovado pela Portaria n.º 187/2007, com diversos eixos de atuação para o horizonte de 2007-2016, como a redução da quantidade de resíduos, sensibilização da população, qualificação e otimização da gestão de resíduos, entre outras ações. Em 2009 foi aprovada, através do Despacho n.º 21295/2009, a Estratégia para os Combustíveis Derivados de Resíduos que é um complemento ao PERSU II. Esta estratégia é importante pois promove a valorização do refugo das unidades de valorização orgânica e de triagem, uma vez que, segundo o despacho, o potencial de resíduos para produção de combustíveis derivados de resíduos poderia chegar há 1,2 milhões de toneladas. No PERSU II também era estabelecido metas para a deposição de resíduos urbanos biodegradáveis (RUB) em aterro, estando em linha com a ENRRUBDA. Assim, até 2016, a quantidade anual depositada em aterro não deveria ultrapassar 35% da quantidade total em peso (em torno de 788452 toneladas).

No ano de 2014 foi aprovado, através da Portaria n.º 187-A/2014, o PERSU 2020, que é o programa que está atualmente em vigor. O programa tem 4 metas principais estabelecidas: 1) prevenção de resíduos, 2) preparação para reutilização e reciclagem, 3) reciclagem de resíduos e embalagens e a 4) redução da deposição de RUB em aterro. A meta mais importante, para o presente trabalho, é a de redução de deposição de RUB em aterros, já que implica a sua valorização orgânica, sendo importante a otimização da DA para atender novos volumes da fração orgânica que serão recolhidos.

Conforme dito anteriormente, a meta, para o ano de 2016, para a não deposição de RUB em aterros era de 35%. A Figura 1.3 mostra a evolução anual até o ano de 2012 em percentual relativo a quantidade em peso do ano de 1995.



Figura 1.3. Evolução da deposição de RUB em aterro em Portugal continental (Adaptado de PERSU 2020)

Segundo o PERSU 2020 (Portaria n.º 187-A/2014 de 17 de setembro, 2014), o Estado português fez uso do artigo 5º da Diretiva Aterros (presente no Decreto-lei n.º 183/2009) e recalendariizou as metas comunitárias, estendendo, desta forma, para 2020 a meta de 35% da quantidade total depositada em

aterro, relativamente à massa dos resíduos urbanos biodegradáveis produzidos em 1995. Assim, a concretização desta meta está ligada diretamente ao aumento da capacidade de recolha seletiva e da sua valorização orgânica, levando também à uma necessidade de aumento da capacidade da DA no território nacional.

1.2. Biogás na Europa e em Portugal

Em 1897, as lâmpadas de rua de Exeter (Reino Unido) começaram a funcionar com biogás proveniente das águas residuais. Esse desenvolvimento sugeriu que mais e mais biogás poderia ser produzido a partir de instalações de digestão anaeróbia para águas residuais. A maior parte do biogás, no entanto, ainda era desperdiçada na atmosfera. Em 1970, a demanda por biogás aumentou, devido à crise mundial do petróleo e, em 1990, dois fatores foram fundamentais para o desenvolvimento do biogás: a lucratividade advinda do uso de energia derivada do biogás e a Lei de Gestão e Prevenção de Resíduos e Gestão de Reciclagem, implementada em 1994, que resultou em custos mais altos para a deposição de resíduos sólidos. Em 2000, a lei de “Energias Renováveis”, que estabeleceu as regras para subsídio da energia fornecida pelas instalações de biogás, entrou em vigor, impulsionando o desenvolvimento de alternativas para produção de biogás (Deublein & Steinhauser, 2010).

Na União Europeia (UE), a base de uma política sobre energia renovável foi estabelecida em 1997, quando o Conselho Europeu e o Parlamento Europeu adotaram o “*White Paper for a Community Strategy and Action Plan*” e quando a parcela de energia renovável era 6% do consumo interno bruto de energia. Desde 2000, as políticas da UE de apoio às energias renováveis têm promovido e desenvolvido programas e estratégias para implementar a produção de biocombustíveis. Em 2007, a Comissão Europeia propôs um pacote integrado de Energia e Mudança Climática sobre o compromisso da UE com a mudança e limitação climática global a 2°C. Deve considerar-se também o caminho a seguir, para 2020, que inclui um compromisso da UE de obter pelo menos uma redução de 20% das emissões de gases de efeito estufa, até 2020, em comparação com os níveis de 1990, e uma meta obrigatória da UE de 20% de energia renovável. A Diretiva Energias Renováveis (RED) nº 2009/28/CE, relativa à promoção de fontes de energia renovável, exigiu que os Estados-Membros aumentem a parcela de energia renovável para 20% do consumo final bruto de energia a nível da UE e uma contribuição de 10% do energia renovável no uso de energia nos transportes até 2020 (Scarlat et al., 2018).

Em 2015, a produção total de biogás na UE atingiu 654 PJ de energia primária ou mais de 18 bilhões de m³ equivalente de gás natural. A Figura 1.9 apresenta a evolução da energia primária relativa à produção de biogás na UE. É possível perceber que a DA foi o meio principal que contribuiu com o avanço da produção de biogás na Europa.

A Diretiva nº 2015/1513 estabeleceu um limite de 7% do consumo final de energia nos transportes, nos Estados-Membros, em 2020, para os biocombustíveis produzidos a partir de alimentos para animais ou forragens cultivadas para fins energéticos em terras agrícolas. Uma meta de 0,5% foi ajustada para 2020 para a parcela de energia proveniente de fontes renováveis no transporte, a ser atingida por

biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas que não estão em concorrência com culturas alimentares e biocombustíveis fabricados a partir de matérias-primas como resíduos, material celulósico não alimentar e material lenhocelulósico.

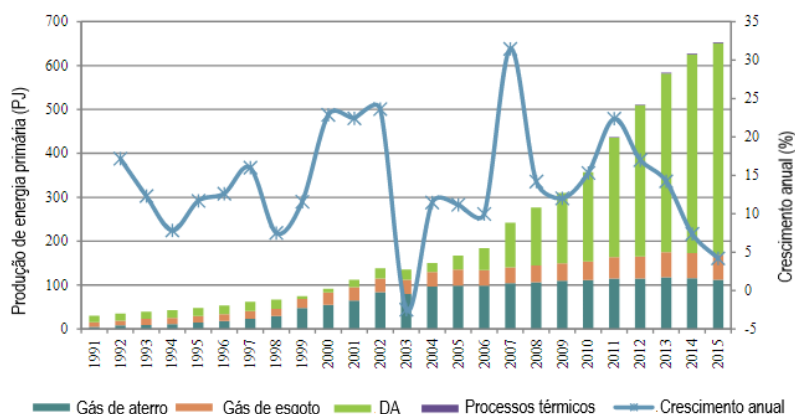


Figure 1.9. Evolução energia primária a partir da produção de biogás na UE (Adaptado de Scarlat et al. (2018)).

Em Portugal, segundo o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER 2020), os principais meios de produção de biogás são o setor agropecuário, águas residuais e, mais recentemente, os resíduos sólidos urbanos. Em Portugal, o biogás é utilizado maioritariamente para produção de eletricidade. Este tipo de solução é pouco eficiente, sendo mais interessante centrais de cogeração. Entretanto, nem sempre é possível fazer o aproveitamento do calor gerado, devido à localização remota das unidades de geração de biogás. Por isto, a injeção do biogás na rede de gás natural é um meio interessante de aproveitamento. O PNAER também traz esclarecimentos sobre as tarifas e formas de ligação da produção do biogás na rede de gás natural do país. É estimado também que, em 2020, o biogás represente uma potência instalada de 150 MW e um total de energia produzida de 525 GWh.

1.3. Digestão anaeróbia

A decomposição da fração orgânica dos resíduos a partir de microrganismos pode ocorrer em condições aeróbias (realizada na presença de oxigênio, designada por compostagem) e anaeróbia (realizada na ausência de oxigênio, designada por digestão anaeróbia - DA).

A compostagem degrada os componentes orgânicos e produz, principalmente, CO₂ e água. É um processo rápido e estável, porém não gera produtos com alto valor agregado, uma vez que não gera biocombustíveis. Por sua vez, a DA apresenta maiores vantagens no que diz respeito aos produtos finais: um dos seus principais produtos é o biogás rico em biometano (combustível renovável) (Amaya et al., 2012) e, à semelhança da compostagem, produz também um composto orgânico que pode ser utilizado como corretivo orgânico e como fonte de azoto nas atividades agrícolas (Rigby & Smith, 2011).

A DA é um processo biológico complexo dividido em várias etapas e dependente de diferentes tipos de microrganismos que trabalham em conjunto para metabolizar o substrato orgânico (Shrestha, 2015).

Este processo não ocorre apenas em biorreatores. É possível observá-lo em *habitats* naturais como pântanos e sistemas gastrointestinais de ruminadores.

A DA pode ser dividida em quatro etapas principais: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese (Pinto, 2006). A Figura 1.4 apresentam-se as principais etapas da DA.

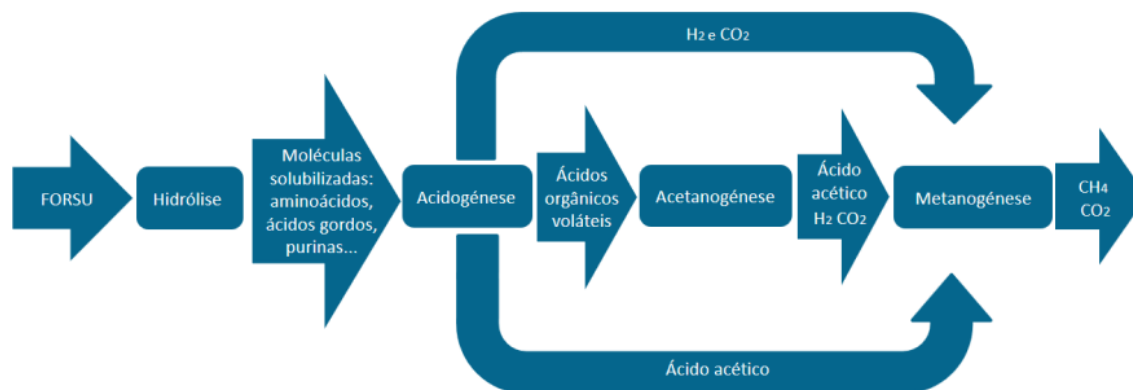


Figura 1.4. Principais etapas do processo de DA (Adaptado de Amaya et al., 2012).

1.3.1. Etapas da DA

1.3.1.1. Hidrólise

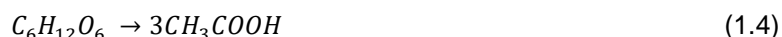
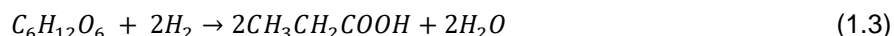
Nesta etapa, a matéria orgânica complexa é convertida em compostos solúveis com menor peso molecular. O processo requer a mediação de exoenzimas que são excretadas por bactérias fermentativas. As proteínas são degradadas em aminoácidos, enquanto os glúcidos são transformados em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lípidos são convertidos em ácidos gordos de cadeias longas e glicerina (Amaya et al., 2012). A degradação dos glúcidos ocorre num período de horas, já os lípidos e as proteínas podem demorar alguns dias a serem hidrolisados. A quebra do substrato rico em lenhocelulose e lenhina ocorre de forma bastante lenta e, por vezes incompleta (Deublein & Steinhauser, 2010). Na prática, a hidrólise pode ser um limitante de todo o processo, uma vez que ela ocorre de forma relativamente lenta em comparação com as outras etapas. A reação abaixo ilustra o que ocorre globalmente nesta etapa (Kondusamy & Kalamdhad, 2014).



1.3.1.2. Acidogénese

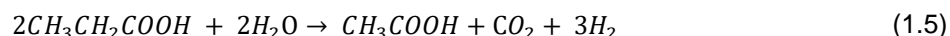
As bactérias acidogénicas fazem a conversão dos produtos da hidrólise em moléculas simples com baixo peso molecular, como sejam os ácidos orgânicos voláteis (ácido acético, láctico, propiónico e butírico), álcoois, aldeídos e gases como o CO₂, H₂ e NH₃. A presença de oxigénio nesta fase é extremamente tóxica e um pH ácido (em torno de 5.5) favorece o desenvolvimento das bactérias, porém prejudica as arqueobactérias metanogénicas que preferem um pH neutro (Kondusamy & Kalamdhad, 2014). Nem todas as bactérias desta etapa têm capacidade de fermentar todos os substratos, sendo

gêneros diferentes de bactérias responsáveis por diferentes vias fermentativas. As principais reações químicas realizadas nesta etapa são as seguintes (Lapa et al., 2018):



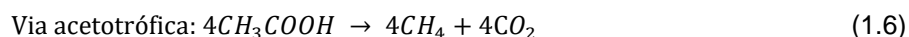
1.3.1.3. Acetogénese

Dois tipos de microrganismos têm papel fundamental nesta etapa: bactérias homoacetogénicas e bactérias sintróficas. As bactérias homoacetogénicas consomem os produtos das etapas anteriores (AOV, aminoácidos, purinas, ácidos gordos, entre outros) para produzir acetato, formato e metanol e são consumidoras de H_2 . As bactérias sintróficas consomem diversos tipos de substratos como o etanol, ácido propiónico ou o ácido butírico para produzirem $bioH_2$ (Abbasi et al., 2012). A pressão parcial de H_2 nesta etapa cresce inevitavelmente e isto pode ser tóxico para os microrganismos acetogénicos. Por esta razão, é importante o convívio em simbiose com as arqueobactérias metanogénicas que consomem o H_2 e o CO_2 para produzir metano, mantendo a pressão de H_2 baixa. A equação 1.5 apresenta uma das reações típicas que ocorre nesta fase, onde ácido propiónico é transformado em acetato (Lapa et al., 2018):



1.3.1.4. Metanogénese

As arqueobactérias metanogénicas são estritamente anaeróbias e degradam substratos com baixo número de carbonos, como é dióxido de carbono, acetato e hidrogénio (Carrilho, 2012). Existem três vias bioquímicas neste passo (Abbasi et al., 2012):



A via acetotrófica é a principal e corresponde a um percentual de 70% do metano produzido na DA. Por outro lado, a metanogénese a partir do CO_2 e H_2 também tem um papel significativo, mantendo uma baixa pressão de H_2 e, assim, apoiando o crescimento de bactérias que realizam a oxidação anaeróbia do ácido acético. As arqueobactérias metanogénicas são extremamente sensíveis à temperatura e flutuações de pH (Gavala et al., 2003).

1.3.2. Parâmetros que afetam a DA

Condições ideais devem ser aplicadas ao biorreator para que se tenha a maximização da conversão da matéria orgânica em biogás. Desta forma, fatores como temperatura, pH, razão inóculo/substrato (I/S), tempo de residência, nutrientes, toxicidade e agitação condicionam a atividade das bactérias e a produção de biogás (Deublein & Steinhauser, 2010; Lancinha, 2016; Surra et al., 2019).

1.3.2.1. Temperatura

A temperatura apresenta efeitos significativos na quantidade de biogás produzido. A produção de metano ocorre em uma ampla faixa de temperatura (0°C até 97°C) sendo que as faixas mesofílica (30°C a 40°C) e termofílica (50°C a 60°C) são as que apresentam maiores níveis de produção (Bouallagui et al., 2004).

A gama termofílica é mais vantajosa que a mesofílica, devido às taxas de reação mais rápidas e à sua maior capacidade de carga e, conseqüentemente, exibe uma produção maior de biogás. No entanto, processos com temperaturas termofílicas estão mais suscetíveis à acidificação, levando à inibição da DA. Outras desvantagens que também podem surgir na gama termofílica são o maior consumo de energia líquida e a maior sensibilidade às mudanças ambientais (variação da carga orgânica, presença de substâncias tóxicas e variação da temperatura). Embora os sistemas mesofílicos exibam uma melhor estabilidade do processo e maior riqueza em bactérias, eles proporcionam baixos rendimentos de metano e sofrem de baixa biodegradabilidade e desvantagens relacionadas ao desequilíbrio de nutrientes (Mao et al., 2015).

O efeito da temperatura tem uma ação importante na fase de hidrólise. A taxa de hidrólise da celulose, em condições termofílicas, é de 5 a 6 vezes maior do que em condições mesofílicas. Temperaturas mais altas aumentam a degradação da matéria orgânica complexa e fazem também com que os microrganismos sejam capazes de usar mais fontes de carbono do que em temperaturas menores (Bouallagui et al., 2004). Na gama de temperaturas termofílicas, a taxa de crescimento das bactérias é maior que nas outras gamas de temperatura, nomeadamente mesofílica e psicofílica, isto acontece devido à maior disponibilidade de energia. Na faixa psicofílica (0°C a 25°C) é onde se observa a menor taxa de crescimento dos microrganismos. A Figura 1.5 apresenta a taxa de crescimento nas diferentes gamas de temperatura (Malinowsky, 2016).

1.3.2.2. pH

A DA é limitada por um intervalo de pH relativamente estreito, entre 6 e 8,5. Um valor fora desta gama pode levar a um desequilíbrio. Cada grupo microbiano presente nas diversas fases da DA possui um pH ótimo e uma faixa específica em que permite o seu crescimento. As bactérias acidogênicas têm um pH ótimo por volta de 6, enquanto as bactérias acetogênicas e arqueobactérias metanogênicas têm um pH ótimo de 7. A acumulação de AOV conduz a uma diminuição no pH, acidificando o meio e causando o desequilíbrio da DA. No entanto, a acumulação de AOV nem sempre será acompanhada por uma

diminuição do pH, devido à capacidade de tamponamento de alguns resíduos. Existem muitos fatores que influenciam o pH como os ácidos orgânicos e dióxido de carbono que reduzem o seu valor, enquanto a amônia contribuirá para o seu aumento. Alguns compostos contribuem para a capacidade de tamponamento, entre eles encontram-se o sulfureto de hidrogênio e os fosfatos (Angelidaki et al., 2003)

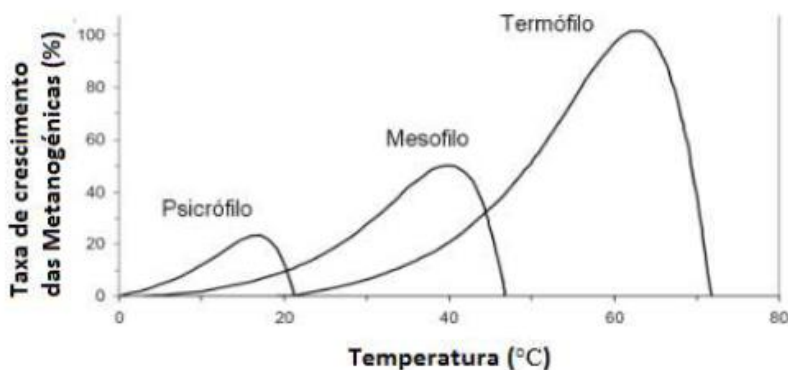


Figura 1.5. Taxa de crescimento dos microrganismos nas diferentes faixas de temperatura (Malinowsky, 2016).

1.3.2.3. Razão Inóculo/Substrato

Para se criar um ecossistema no biorreator anaeróbio é necessário que, antes de se colocar o substrato, ele seja inoculado, ou seja, receba uma comunidade microbiana conhecida (Malinowsky, 2016).

Em biorreatores que trabalham em descontínuo, a razão Inóculo/Substrato (I/S) torna-se importante já que todo o substrato é colocado de uma vez dentro do biorreator, sendo necessário que a comunidade microbiana seja capaz de degradar toda a matéria orgânica até o fim. Muitos estudos foram realizados para saber a proporção ideal da razão I/S. Segundo Hashimoto (1989), a razão ideal para se ter o maior produção de metano está entre 1,2:1 e 2:1. Já Slimane et al. (2014) encontraram em seus estudos um valor de 0,3:1 a 0,5:1 como ideias para a produção de biogás. Estas diferenças podem estar associadas às diferenças entre os substratos estudados. Outros autores também encontraram uma razão ideal I/S de 2:1 (Malinowsky, 2016).

1.3.2.4. Tempo de retenção dos sólidos e tempo de retenção hidráulico

A quantidade de tempo necessária para o microrganismo consumir e sintetizar o substrato é chamada de tempo de retenção dos sólidos (TRS), quando o biorreator apresenta um sistema de recirculação de lamas para o seu interior. Quando o biorreator não dispõe de sistema de recirculação de lamas, o TRS é igual ao tempo de retenção hidráulico (TRH).

Um TRS longo pode levar à morte de microrganismos devido à escassez de nutrientes. Um TRS curto pode levar (i) à eliminação dos microrganismos, antes da sua duplicação, caso não seja respeitada a

taxa de crescimento destes, ou (ii) à acumulação da AOVs devido ao aumento da carga orgânica aplicada, levando à inibição da DA (Siddique & Wahid, 2018).

1.3.2.5. Nutrientes

Os macronutrientes (C, N, P e S) constituem a biomassa e são necessários para ativar os microrganismos que realizam a DA (Abbasi et al., 2012; Deublein & Steinhäuser, 2010; Lancinha, 2016). A necessidade de nutrientes é baixa comparativamente aos processos aeróbios, pois na digestão anaeróbia pouca biomassa é desenvolvida. Para a formação de metano, razões de C:N:P:S de 500-1000:15-20:5:3 e uma razão de CQO:N:P:S de 800:5:1:0,5 são suficientes (Deublein & Steinhäuser, 2010). Sendo C e N dois macronutrientes necessários para o crescimento celular, a razão C/N no substrato é um parâmetro importante para o processo de DA (Surra et al., 2019). Substratos com uma relação C/N ótima de 20 a 30 fornecem nutrientes suficientes para os microrganismos maximizando a produção de biogás. Valores mais baixos de C/N levam a maiores concentrações de amônia e impedem o crescimento microbiano. Quando a relação C/N é maior que o valor ótimo no processo de fermentação, grandes quantidades de AOVs são produzidas, acidificando o meio. Assim, manter uma relação C/N apropriada é importante para a geração de biogás. As relações C/N ótimas de vários substratos utilizados na DA são diferentes. Muitas vezes é realizada a co-digestão de substratos (mistura de um substrato com um ou mais co-substratos) para manter a proporção C/N nos digestores (Siddique & Wahid, 2018).

Os micronutrientes (Fe, Ni, Mo, Co, W e Se) são responsáveis por suportar o metabolismo das bactérias. Diversos estudos mostraram que a suplementação destes nutrientes, em concentrações baixas, teve sucesso em promover o desempenho da DA com diferentes tipos de substrato, inclusive a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos. As arqueobactérias metanogênicas são as principais formadoras de metano e elas precisam dos micronutrientes para manter o seu metabolismo e para ter um desempenho ótimo e estável (Choong et al., 2016). Segundo Lapa et al. (2018), a concentração ideal destes nutrientes varia de acordo com a temperatura de operação da DA. A gama termofílica requer maiores concentrações do que a gama mesofílica. Desta forma, um balanço ideal entre micro e macronutrientes é essencial para manter a DA estável e a produção de biogás eficiente.

Para otimizar a degradação de gordura e proteína, o crescimento de acetogênicos e metanogênicos tem que ser assegurado. Os níveis de Fe, Co e Ni são particularmente críticos para que esses grupos de organismos suportem a atividade de enzimas. Fe e Ni são, por exemplo, necessários para a atividade das bactérias sintróficas. Para a metanogênese, o Ni é necessário, pois está envolvido na redução de metil, o último passo da metanogênese. O Co está presente na cianocobalamina e participa de várias reações, tanto na formação de metano hidrogenotrófico como acetoclástico. O Fe está ainda presente em várias enzimas, como desidrogenases contendo ferredoxina (Moestedt et al., 2016). As concentrações mínimas para os micronutrientes dependem da temperatura da DA, sendo que, para temperaturas termofílicas, as concentrações mínimas do Ni, Co, Zn e Fe devem ser de 0,4 mg/L, 0,45

mg/L, 2 mg/L e 3,5 mg/L, respetivamente. Para a gama mesofílica estas concentrações são 10 vezes menores (Lapa et al., 2018).

1.3.2.6. Toxicidade

Existem vários compostos tóxicos para os microrganismos presentes na DA. As arqueobactérias metanogénicas são as mais sensíveis às toxinas. Entretanto, o processo pode se aclimatar e tolerar maiores concentrações dos agentes tóxicos após uma adaptação.

O inibidor mais comum do processo anaeróbio é a amónia (Angelidaki et al., 2003). Estudos mostraram que um aumento da concentração de amónia no biorreator diminui a taxa de degradação da glucose, mostrando que a acumulação de amónia teve um efeito inibitório sobre a via glicolítica através da qual a glucose hidrolisada dos glúcidos foi degradada. No entanto, o metano produzido a partir do acetato não variou com o aumento da amónia, podendo-se concluir que as bactérias acetoclásticas têm uma resistência maior à concentração de amónia. Geralmente, a forma não ionizada da amónia que é responsável pela inibição e o pH tem um efeito significativo sobre o nível de inibição da amónia uma vez que ele determina o grau de ionização (Mata-Alvarez et al., 2000). Alguns autores indicam que a maior concentração de amónia tolerada é de 55 mg N/L. Porém Angelidaki et al. (2003) dizem que a DA pode-se adaptar para tolerar uma concentração de amónia de 800 mg N/L. Já Khalid et al. (2011) afirmam que concentrações entre 1670-3720 mg N/L podem levar a uma perda de 10% na atividade metanogénica, enquanto que concentrações de 4090-5550 mg N/L diminuem em 50% a produção de CH₄. Sun et al. (2016) registaram uma redução de 10 a 20% na produção de biogás, em condições mesófilas, quando a concentração de amoníaco chegava a 7000 mg N/L. As informações sobre os limites tolerados variam entre autores e não é um parâmetro com resultados claros. Deste modo, o nível de inibição da amónia depende fortemente do grau de aclimação do inóculo que pode tolerar concentrações muito superiores às reportadas anteriormente.

A inibição por sulfato pode ocorrer de duas formas: primeiro pela competição por substratos pelas bactérias redutoras de sulfato e a segunda pela toxicidade dos sulfuretos para os diferentes grupos de microrganismos. Os metais pesados (Ni, Cu, Zn, Pu e outros) também são inibidores da DA. Muitas enzimas dependem de uma quantidade mínima desses metais para sua atividade. Mas, quando presentes em concentrações elevadas, causam um efeito inibitório ou tóxico aos microrganismos. A ligação química de metais pesados às enzimas e subsequente rutura da estrutura da enzima são a principal causa deste efeito tóxico (Appels et al., 2008). A Tabela 1.1 apresenta as concentrações inibitórias de alguns materiais inorgânicos.

Ácidos gordos de cadeia longa são tóxicos ao processo anaeróbio e não foi observada adaptação à sua toxicidade. No entanto, a presença de material particulado pode aumentar a resistência do processo aos ácidos gordos de cadeia longa, uma vez que eles são absorvidos no material particulado e, portanto, não estando ativos como inibidores (Angelidaki et al., 2003).

Tabela 1.1. Concentrações inibitórias de substâncias inorgânicas (Adaptado: Appels et al., 2008).

Substância	Concentração moderadamente	Concentração fortemente
	inibitória (mg/L)	inibitória (mg/L)
Na ⁺	3500-5500	8000
K ⁺	2500-4500	12000
NH ₄ ⁺	1500	3000
S ²⁻	200	200
Cu ²⁺	-	0,5 (solúvel)
Cr ⁶⁺	-	3 (solúvel)
Ni ²⁺	-	30 (total)
Zn ²⁺	-	1 (solúvel)

1.3.2.7. Agitação

O objetivo da agitação é manter a temperatura e uniformidade da mistura, reduzindo a formação de espumas no interior do digestor e distribuindo uniformemente os microrganismos e nutrientes. Se não houver uma boa mistura, materiais leves vão tender a flutuar no topo do líquido do biorreator, enquanto materiais pesados vão-se depositar no fundo. A acumulação de material no fundo do digestor, conhecida como zona morta, irá reduzir o volume útil do biorreator, diminuindo o TRH. A agitação traz benefícios à DA, porém consome uma grande quantidade de energia útil do biogás produzido. Estima-se que o agitador consome entre 29% a 54% da energia necessária numa unidade produtora de biogás. Portanto, uma boa estratégia de mistura pode reduzir significativamente a necessidade de energia no sistema (Wang, 2018). Ainda segundo Wang (2018), a agitação, na DA, pode ser contínua, intermitente ou não existir. Alguns autores indicam que a agitação intermitente aumenta a produção de biogás entre 2,5% até 14,6% quando comparado com a mistura contínua. Isto ocorre porque as bactérias oxidativas de proprionato e as metanogênicas vivem em comunidades próximas, utilizando o H₂ e o formato como transportadores de elétrons, logo, na mistura intermitente há tempo suficiente para que os elétrons sejam transportados de uma comunidade para a outra, aumentando a produção de biogás.

1.3.3. Tipos de Biorreatores em Função da Alimentação

O principal fator de um biorreator é manter os microrganismos na fase de crescimento o máximo tempo possível, ou seja, manter a população microbiana no seu nível máximo de crescimento, para, assim,

otimizar eficiência dos processos de degradação. Isto pode ser conseguido controlando-se as condições internas da digestão, como temperatura e pH, além dos fluxos de entrada de substrato e de saída de produtos líquidos e sólidos da DA. Desta forma, não irá faltar alimento e os microrganismos não atingirão a fase de morte. Existem três principais tipos de biorreatores: contínuo, semi-contínuo e descontínuo (*batch*) (Amaya et al., 2012).

1.3.3.1. Biorreatores Descontínuos

Num biorreator descontínuo (*batch*) não há entradas ou saídas contínuas. Todo o substrato e o inóculo são colocados no biorreator de uma vez e este é selado, assumindo-se que todos os pontos do biorreator têm a mesma composição. Ele é caracterizado pelo grau das reações e a mistura ao longo do tempo, assim, quanto maior for o tempo de residência mais substrato é degradado, até se alcançar um equilíbrio. Quando isto acontece, o digerido é todo retirado do biorreator e uma nova mistura I/S é colocada no seu interior. Neste tipo de biorreator, a produção de metano normalmente é maior no início do processo e vai decaindo ao longo do tempo (Karlsson et al., 2014). Os biorreatores descontínuos apresentam normalmente produções de biogás inferiores aos processos contínuos, devido à *lag phase*, que é o tempo que as bactérias levam para começar a se adaptar e se reproduzir, e devido à reduzida mistura, levando assim a uma desvantagem significativa para estes processos (Crespo, 2013). Em processos em que os microrganismos já estão adaptados não existe a *lag phase*, não sendo verdadeira a afirmação anterior.

1.3.3.2. Biorreatores Semi-contínuos

Os biorreatores semi-contínuos são aqueles em que a alimentação do substrato é realizada diariamente, mas não de forma contínua, ela pode ocorrer, por exemplo, de uma a oito vezes ao dia (Karlsson et al., 2014). Nestes tipos de biorreatores uma das variáveis mais importantes é a carga orgânica aplicada (*Organic Loading Rate* – OLR). Em substratos com alto teor de nitrogénio amoniacal total (TAN), uma OLR elevada pode levar à inibição do processo, devido à elevada concentração de TAN. Outro fator que também deve ser levado em conta é o TRH, que afetará a OLR diária, considerando que o biorreator tem um volume de operação fixo (Hassan et al., 2017).

1.3.3.3. Biorreatores Contínuos

Num biorreator contínuo, o substrato é bombado continuamente para o seu interior, havendo, assim, um fluxo de matéria dentro do reator ao longo do dia, gerando uma produção de biogás contínua (Karlsson et al., 2014). Normalmente, a conversão aumenta com o tempo que o substrato permanece no biorreator. No caso destes biorreatores, o TRH aumenta com o aumento do seu volume, ou seja, a conversão da matéria orgânica é função do volume do biorreator (Amaya et al., 2012).

1.3.4. Produtos da DA

1.3.4.1. Biogás

O principal produto da DA é o biogás que é um gás combustível, com boas propriedades para gerar energia de forma renovável. A composição do biogás irá variar de acordo com a composição do substrato utilizado na digestão anaeróbia. Para a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos, a composição média de metano varia entre 60% e 70% v/v, enquanto o CO₂ está entre 30% e 40% v/v (PTN). Além dos principais constituintes, o biogás pode conter também compostos de enxofre, aromáticos e halogenados, que, embora tenham uma concentração baixa em comparação com o CH₄, podem ter impactos ambientais, tais como a destruição da camada de ozônio, aumento do efeito estufa e redução da qualidade do ar local (Rasi et al., 2007).

O biogás precisa de ser submetido a alguns tratamentos, dependendo da sua posterior utilização. Segundo Rasi et al. (2007), a remoção dos contaminantes de enxofre é importante, pois estes podem formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) quando em contato com o vapor de água, além de evitar as emissões de SO_x, como o dióxido de enxofre. Outro tratamento importante é a secagem do biogás para evitar a condensação de água e sua reação com outros compostos podendo gerar corrosão. Os compostos orgânicos voláteis também devem ser removidos, pois eles são responsáveis por danos causados à saúde humana, ao ambiente e a vários componentes dos motores nos quais o biogás poderá ser utilizado (Carvalho, 2010).

O biogás apresenta um poder calorífico elevado devido à sua concentração de metano e pode ser utilizado para diversos fins: combustíveis em caldeiras e fornos, geração de eletricidade para uso local ou venda à rede elétrica, combustível alternativo para injeção na rede de gás natural ou para uso veicular. Dependendo do tipo de uso, o tratamento do biogás será diferente (Malinowsky, 2016).

Quando o biogás é usado na queima em motores de acionamento direto ou caldeiras no próprio local de produção, não é necessário fazer-se o tratamento de contaminantes. Porém, deve-se fazer a secagem para evitar a condensação.

Para ser utilizado em centrais de cogeração para produção de eletricidade e calor, o biogás deve passar por um tratamento de remoção de H₂S, hidrocarbonetos halogenados e siloxanos. Este tipo de aplicação é muito utilizado nas próprias centrais de DA que, além de produzirem eletricidade, utilizam o calor resultante da queima do biogás para aquecer os biorreatores para a temperaturas de operação, sejam elas mesofílicas ou termofílicas.

O uso do biogás para injeção na rede de gás natural ou utilização veicular passa antes pelo *upgrading* do biogás, onde o CO₂ e outros contaminantes serão retirados para produzir o biometano (Jende et al., 2015; Seadi et al., 2008). Na Figura 1.6 é possível ver-se o nível de exigência para tratamento do biogás.

A secagem do biogás é realizada normalmente através da condensação num permutador de calor, onde o biogás passa por entre tubos com fluido refrigerante, que o levam a uma temperatura próxima

a 5°C. O biogás chega a uma temperatura inferior ao ponto de orvalho e faz com que a humidade condense e possa ser retirada por purga (Jende et al., 2015).

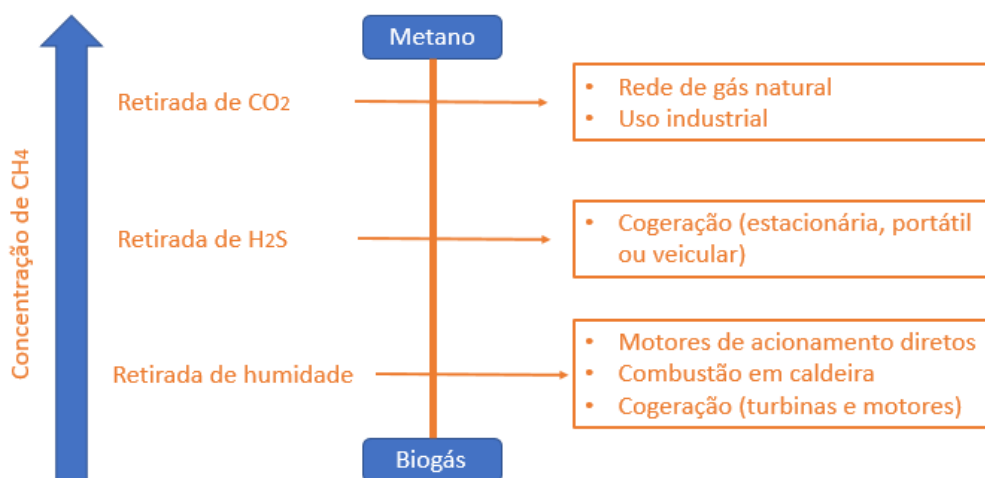


Figura 1.6. Tipo de tratamento do biogás e sua utilização (Adaptada de Jende et al., 2015).

A dessulfurização do biogás pode ser realizada por diversos métodos, químicos ou biológicos, que podem ocorrer dentro ou fora dos digestores. A quantidade de enxofre no biogás pode variar muito, dependendo do teor deste elemento no substrato utilizado na DA. Por este motivo, os equipamentos para o tratamento de retirada de enxofre devem ser superdimensionados além da produção média de enxofre.

A oxidação biológica é um dos principais métodos de remoção de S e consiste em injetar ar, em pequena quantidade, no biogás. Desta forma, o sulfeto de hidrogênio é oxidado biologicamente em enxofre sólido ou ácido sulforoso líquido. Este método é realizado normalmente dentro do digestor e devem estar presentes bactérias oxidativas de enxofre (*Sulfobacter oxydans*). A oxidação biológica pode ser realizada fora do digestor, em um reator que consiste em poros onde os microrganismos podem crescer e onde o biogás é injetado pela base do reator saindo pela parte superior.

O S pode também ser removido do biogás por via química, onde a dessulfuração pode ser feita adicionando-se uma substância química ao substrato dentro do digestor. Desta forma, o S é quimicamente ligado durante o processo de DA, impedindo a libertação de sulfeto de hidrogênio no biogás. Assim, o S não se perde por via gasoso, permanecendo no digerido. É possível também fazer a remoção utilizando uma solução ferrosa que vai reagir com o S, gerando compostos insolúveis que serão retirados junto com o digerido.

A utilização de carvão ativado também é utilizado no tratamento do biogás, através da oxidação catalítica do H₂S na estrutura do carvão, sendo convertido em enxofre elementar, que será adsorvido nos poros do carvão (Seadi et al., 2008). Surra et al. (2019) obteve bons resultados na utilização de CA produzidos a partir de carolo de milho e ativados fisicamente na adsorção de H₂S do biogás.

De acordo com Jende et al. (2015), existem diversas opções no mercado para remoção do CO₂ do biogás. A tecnologia de adsorção com modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption – PSA*) é uma das opções que se baseia na alternância entre adsorção e dessorção física, mediante mudança

de pressão. Esta variação de pressão vai causar a adsorção de contaminantes do biogás nas superfícies de sólidos adsorventes, como o carvão ativado.

Também é possível fazer-se a remoção de CO₂ através da lavagem com água pressurizada. O CO₂ dissolve-se na água através de ligações químicas ocasionadas pelo aumento de pressão.

A utilização de solventes orgânicos para absorção química de CO₂ é outra forma de tratamento do biogás. A absorção é feita através de uma mistura de água e etanolamina e não é necessário um pós tratamento do gás, pois oferece uma alta pureza ao gás final (Jende et al., 2015).

1.3.4.2. Digerido

A DA, além de produzir o biogás, também tem como subproduto o digerido. O volume deste produto é aproximadamente o volume inicial de matéria que é inserido no biorreator, porém com a matéria orgânica já parcialmente degradada. Desta forma, para assegurar a viabilidade da DA é necessário fazer-se a gestão deste material digerido (Pilar et al., 2014). Para se ter um digerido estabilizado no final do processo de DA, é imprescindível que o controle do processo, como temperatura e TRH, sejam feitos de forma correta (Holm-Nielsen et al., 2009).

Segundo Rigby & Smith (2011), atualmente, uma das principais aplicações do digerido é o setor agrícola, como fertilizante. Isso é possível porque o digerido contém nitrogênio, fósforo e potássio que são benéficos para as plantas. Para utilizar o digerido como fertilizante é importante conhecer a sua composição química. O nitrogênio está presente no digerido principalmente na forma amoniacal (inorgânico), que é a de mais fácil assimilação pelo solo. Contudo, são necessárias precauções na sua aplicação nos solos agrícolas, uma vez que esta fração é de fácil volatilização, perdendo-se mais facilmente, principalmente em solos calcários e de pH alcalino. O fósforo também se encontra no digerido na forma inorgânica, devido à mineralização sofrida pela matéria orgânica durante a digestão. Esta é a forma de mais fácil assimilação. Entretanto, pode precipitar facilmente como fosfato de cálcio muito insolúvel quando aplicado em solos calcários. No caso do potássio ele estará presente no digerido na forma inorgânica solúvel e sua assimilação pelas plantas ocorre da mesma forma que os fertilizantes potássicos (Pilar et al., 2014).

O material digerido pode apresentar alguns riscos: microbiológicos (saúde humana e vegetal), nutrientes (contaminação da água), metais pesados (saúde humana e dos solos) e odor. A questão dos riscos microbiológicos pode ser resolvida colocando uma etapa de pasteurização do material. De acordo com Holm-Nielsen et al. (2009), o manuseio inadequado, o armazenamento e a aplicação de digerido como fertilizante podem causar emissões de amônia, lixiviação de nitrato e sobrecarga de fósforo. A carga de nitrogênio em terras agrícolas é, por exemplo, regulada dentro da União Europeia (UE) pela diretiva dos nitratos (Diretiva 91/676/EEC). Esta peça legislativa visa proteger o ambiente dos lençóis freáticos e águas superficiais da poluição por nitratos. Já os metais pesados são habitualmente encontrados em concentrações baixas, mas devem ser analisados para que não excedam os limites aceitáveis (Rigby & Smith, 2011).

De acordo com Lukehurst et al. (2010), a DA diminui de forma significativa a presença dos compostos orgânicos voláteis, responsáveis pelos odores do digerido, e o uso de métodos de espalhamento adequado pode impedir a libertação de qualquer odor residual.

O digerido pode ser dividido em duas frações: líquida e sólida. A fração líquida apresenta uma diversidade de nutrientes, embora em menor quantidade, e pode ser utilizado como fertilizante líquido. Neste caso, o espalhamento deve ser feito de forma controlada para se evitar a lixiviação de nutrientes para lençóis freáticos e águas superficiais. A fração sólida pode ser aplicada diretamente no solo, dependendo das suas características, ou pode passar por um processo de compostagem. Neste processo, os microrganismos degradam a matéria orgânica, por via aeróbia, em água, CO₂ e minerais, enquanto outra parte sofre processo de humificação resultando num composto estável que poderá ser usado na agricultura (Crespo, 2013).

A produção de digerido de boa qualidade para uso como biofertilizante é o resultado do controlo cuidadoso de todos os aspetos do processo, indo desde a caracterização do substrato utilizado até ao modo de aplicação e controlo no solo agrícola. A seleção da matéria-prima e a aderência a padrões rígidos de conformidade com os códigos de boas práticas agrícolas são questões fundamentais (Lukehurst et al., 2010).

1.4. Biochars

O carvão vegetal é produzido, há milhares de anos, a partir de biomassa lenhosa. Nos países em desenvolvimento, os tradicionais fornos de terra, tijolo e metal são ineficientes na produção de carvão e geralmente não incluem a queima dos gases de exaustão. Deste modo, eles são considerados uma importante fonte de desmatamento e emissões de gases de efeito estufa (Portal Biochar, 2019). Portanto, o carvão vegetal é um produto carbonoso produzido a partir de pirólise de matéria animal ou vegetal em fornos para uso em cocção ou aquecimento, enquanto o *biochar* é um material carbonoso para aplicação, principalmente em solos (Lehmann, 2009).

Para garantir que a produção de *biochar* não contribua para a poluição do ar e emissões de GEE, este deve ser produzido numa instalação que capture e queime os gases libertados quando a biomassa é aquecida. O calor produzido pela combustão desses gases pode ser usado como uma forma de energia renovável no próprio processo pirolítico de produção do *biochar* (Portal Biochar, 2019).

O *biochar* possui diversas aplicações, sendo a principal delas na agricultura. A técnica de uso de carvão vegetal para melhorar a fertilidade dos solos originou-se na bacia amazônica, há pelo menos 2500 anos. Os índios nativos da região criavam carvão e o incorporariam em pequenos terrenos de 1 a 80 hectares de tamanho. A Terra Preta, como é conhecida nessa região do Brasil, continua muito fértil até hoje, mesmo com pouca ou nenhuma aplicação de fertilizante (Biochar Info, 2019). O *biochar* aumenta a capacidade de armazenamento da água e dos nutrientes nos solos agrícolas, reduz as emissões de gases que provocam efeito de estufa e melhora o rendimento das culturas (Lehmann, 2009).

Segundo Mumme et al. (2014), os custos relativamente altos para a produção dos *biochars* impedem o seu uso de forma mais ampla. Um modo de superar esta barreira é obter mais benefícios económicos, expandindo a cadeia de valor do *biochar*. Uma aplicação possível para os *biochars* poderia ser o uso como aditivo na DA. Case et al. (2014) mostraram que o *biochar* pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa na produção de culturas energéticas, que são amplamente utilizadas como matéria-prima para a DA. Além disso, o digerido da DA mostrou ser uma matéria-prima adequada para a produção de *hidrochar*. Assim, a integração do sistema de biogás e *biochar* promete várias sinergias (Mumme et al., 2011).

1.4.1. Modos de produção de *biochar*

Existem várias formas de se produzir o *biochar*, como sejam a carbonização, a carbonização hidrotérmica e a pirólise. Esta última é considerada, hoje, a principal forma de produção e a mais moderna.

1.4.1.1. Pirólise

A pirólise é um processo endotérmico que consiste na decomposição térmica da biomassa, na ausência ou na presença de uma quantidade mínima de oxigénio. No final do processo da pirólise são obtidos produtos em três fases distintas: bio-óleo (líquido), *biochar* (sólido) e gases não condensáveis como CO, CO₂, H₂ e CH₄. Os próprios produtos finais podem servir de matéria prima para fornecer a energia necessária para o processo pirolítico (Jesus, 2017).

Dependendo das condições operacionais utilizadas, nomeadamente temperatura de aquecimento, velocidade de aquecimento e tempo de residência da matéria-prima no forno, a pirólise pode ser classificada como lenta, rápida ou *flash*. A pirólise lenta ocorre a temperaturas na ordem de 277°C a 677°C e possui tempos de residência elevados na ordem de 5 a 10 minutos. Tem como principal objetivo a produção de *biochar* e gás de pirólise, tendo um rendimento médio de 35%, em massa, das fases sólida e gasosa. A pirólise rápida ocorre a temperaturas elevadas (577°C a 977°C) e tem como principal objetivo a produção da fase líquida, tendo um rendimento na produção de *biochar* de apenas 20% em massa. A pirólise *flash* ocorre em temperaturas ainda mais elevadas (até 1026°C) e um tempo de residência muito curto e tem como objetivo altos rendimentos em bio-óleos, com apenas 12%, em massa, na produção de *biochar* (Fatih Demirbas, 2009; Pires, 2017). A Tabela 1.2 apresenta as diferentes categorias da pirólise, rendimentos em termos de produtos e parâmetros de operação.

Tabela 1.2. Parâmetros de operação e rendimentos dos produtos para os diferentes processos da pirólise (Adaptado: Jesus, 2017).

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de residência da matéria prima (s)	Produtos		
			<i>Biochar</i>	Bio-óleo	Gás de pirólise
Lenta	277-677	450-550	35	30	35
Rápida	577-977	0,5-10	20	50	30
<i>Flash</i>	777-1026	<0,5	12	75	13

1.4.1.2. Carbonização hidrotérmica

Carbonização hidrotérmica, por vezes designada por pirólise líquida, é também uma decomposição termoquímica de biomassa na ausência de oxigénio, mas é realizada sob pressão e na presença de uma fase líquida subcrítica. Normalmente, as temperaturas são de 180–250°C e a pressão correspondente é de aproximadamente 20 bar para a produção de sólidos. Temperaturas na ordem de 400°C e uso de catalisadores levam a produção das fases líquida e gasosa, processo este designado por liquefação hidrotérmica.

A vantagem da carbonização hidrotérmica é a de poder converter matéria com alto teor de humidade em sólidos carbonáceos, com rendimentos relativamente elevados, sem a necessidade de uma secagem intensiva, antes ou durante o processo. Isso abre o campo de utilização de uma variedade de fontes não tradicionais, como adubos de animais húmidos, resíduos humanos, lamas de águas residuais, RSU, assim como resíduos de aquacultura e até mesmo algas. Os sólidos produzidos, via carbonização hidrotérmica, são geralmente chamados de *hydrochars* para diferenciar dos *biochars*, porque estes dois se diferem amplamente nas propriedades químicas e físicas (Libra et al., 2011).

1.4.2. Fornos de carvão

Vários tipos de fornos de tijolo, metal e betão foram introduzidos para melhorar o rendimento do carvão vegetal. Todos eles operam em modo descontínuo, exigindo a carga e a descarga periódicas do forno. Uma recente inovação na produção de carvão vegetal é o forno múltiplo, que opera continuamente, oferecendo vantagens de eficiência energética e desempenho ambiental em comparação com os fornos simples (Lehmann, 2009). A Figura 1.7 mostra dois modelos de fornos de carvão vegetal.

Praticamente todos os fornos de carvão usam madeira como matéria-prima, embora em princípio qualquer biomassa possa ser usada para produzir carvão vegetal. A produção tradicional de carvão passa por três estágios sucessivos, que podem ser caracterizados pela cor dos gases emitidos: secagem (gases com cor branca), pirólise (gases com cor amarela) e processo completo (gases com cor azul) (Lehmann, 2009).



(a)



(b)

Figure 1.7 Modelos de fornos de carvão em alvenaria (a) e metálico (b).

O forno de tijolos possui um bom isolamento e tem duas aberturas diametralmente opostas entre si. Uma abertura é usada para carregar o forno, enquanto a outra é usada para descarregar o carvão. A entrada de ar é controlada por aberturas ao redor da base do forno, enquanto os gases de exaustão são removidos por um orifício no topo do forno. A carbonização pode ocorrer ao longo de seis a sete dias, seguida por uma fase de "purga" de um a dois dias, durante os quais as aberturas são seladas e, finalmente, uma fase de arrefecimento, de três dias, em que a chaminé também é selada (Lehmann, 2009).

1.4.3. Aplicações

O *biochar* possui diversas aplicações, porém a principal delas é o uso como fertilizante no solo. Mais recentemente tem-se estudado a sua aplicação como aditivo na DA, de forma a dar mais estabilidade e aumentar a eficiência na produção do biogás.

1.4.3.1. *Biochar* como aditivo na digestão anaeróbia

Devido ao elevado custo de produção do *biochar*, é necessário procurar novos meios de agregar valor ao produto. A sua utilização como aditivo na DA é uma forma de dar mais viabilidade econômica aos *biochars*.

Estudos com adição de carvão ativado (CA) tiveram bons resultados na produção de metano, porém seus custos de produção são elevados. Apesar de ter uma área superficial até 10 vezes menor, o *biochar* possui características similares ao CA e, por ser produzido em baixas temperaturas e sem ativação, possui um custo muito inferior aos CA. Como o *biochar* e o digerido da DA são utilizados para aplicação nos solos agrícolas, os nutrientes presentes no digerido podem agregar valor à utilização do *biochar* como fertilizante (Luo et al., 2015). Os possíveis efeitos positivos da adição de *biochar* na produção de biogás podem resultar em termos da maior estabilidade do processo, maiores rendimentos de metano e menos problemas de inibição (Mumme et al., 2014).

De acordo com Fagbohunge et al. (2017), a adição de *biochar* na DA pode agir em três diferentes áreas: adsorção de inibidores, capacidade de tamponização do sistema e como suporte físico de crescimento dos microrganismos. Lü et al. (2016) indicaram que o *biochar* poderia ser usado para remover amônia em concentrações inibidoras e iões amônio, através de adsorção e troca iônica em suas superfícies com insumos contendo altas quantidades de nitrogênio, porém seria mais por um efeito bioquímico por conta da sua capacidade limitada de adsorção devido à baixa área superficial e volume poroso. Luo et al. (2015) e Cai et al. (2016) sugerem que a promoção da DA ocorre devido ao *Direct Interspecies Electron Transfer* (DIET) e também devido ao método de imobilização da comunidade microbiana.

Fagbohunge et al. (2017) relatam que existe a oportunidade de aclimação microbiana aos compostos inibitórios, como já falado anteriormente, mas para a maioria dos operadores comerciais há implicações de custo por se esperar que todos os consórcios de células se aclimatem. A aplicação de um adsorvente como o *biochar* cria uma rota alternativa para remover e reduzir o efeito inibitório durante a DA. Isso porque existem indícios de que o *biochar* pode adsorver metais pesados e outros compostos orgânicos, como pesticidas, furfural e limoneno. 10 g/L de *biochar* é capaz de remover até 100% do cobre e chumbo presentes no biorreator (Fagbohunge et al., 2017). Outros estudos relataram que a aplicação de *biochar* reduz a inibição de NH_4^+ durante a DA de 6 g/L de solução de glucose a uma concentração de NH_4^+ de 7 g/L (Fagbohunge et al., 2017; Lü et al., 2016).

A imobilização refere-se à colonização de células microbianas na superfície de um material sólido. Os métodos convencionais para a imobilização de células microbianas são o uso de géis e adsorção física a uma superfície sólida, mas essa abordagem é limitada por causa da reduzida transferência de massa. A imobilização de comunidades microbianas na DA é importante, particularmente para as arqueobactérias metanogênicas, pois facilita a *Interspecies Electron Transfer* (IET). Outra vantagem de utilizar células imobilizadas é a taxa de aclimação das comunidades microbianas a inibidores, além de terem uma maior produção de metano. Existem relatos que mostram que a adição de *biochar* aumenta o metabolismo microbiano e o crescimento, pois o material fornece suporte favorável (Fagbohunge et al., 2017).

Durante muito tempo, a transferência de elétrons por meio do H_2 e do formato entre as células metanogênicas e seus parceiros sintróficos foi considerado como o mecanismo mais sustentável para a IET entre as arqueobactérias metanogênicas e as fermentativas. Uma rutura desta relação pode ocasionar a acumulação de intermediários como os AOVs, bem como um aumento da pressão parcial de H_2 . Estes, por sua vez, podem levar a uma deterioração significativa da eficiência da AD (Baek et al., 2018). Descobertas recentes revelaram que existem bactérias que conseguem transferir elétrons diretamente para as arqueobactérias metanogênicas através do *biochar* em vez de utilizar o IET, sendo este processo designado por DIET, tal como se indicou anteriormente (Barua & Dhar, 2017).

A DIET foi observada pela primeira vez em co-culturas de *Geobacter metallireducens* e *Geobacter sulfurreducens*. Foi visto que a DIET pode ser realizada entre diferentes espécies através de conexões elétricas biológicas usando o citocromo OmcS e um *pili* eletricamente condutivo. Posteriormente, foi observado que o uso de materiais condutores não biológicos podiam mediar a transferência direta de

eletrões entre as comunidades microbianas. Alguns materiais condutores, como os ACs e os *biochars* também têm sido relatados por promover a DIET em culturas mistas e co-culturas definidas (Baek et al., 2018). A Figura 1.8 ilustra a ocorrência da IET e da DIET quando na presença de um material condutor.

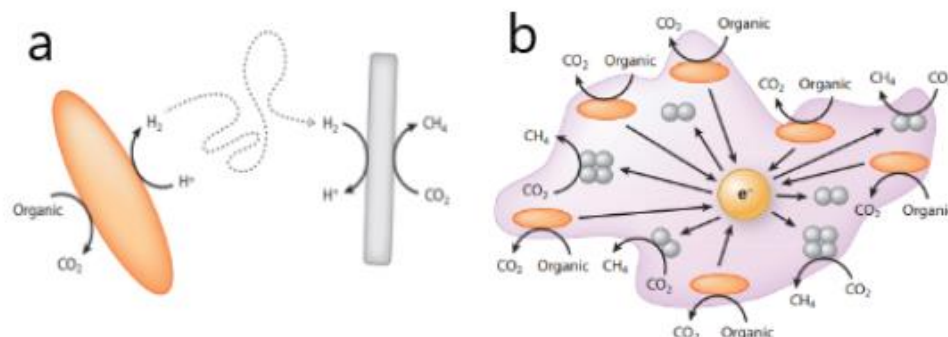


Figura 1.8. a) Transferência de elétrons a partir do H₂ na IET b) Transferência de elétrons por DIET com auxílio de um material condutor (material indicado com a cor roxa) (Adaptado: Lovley, 2017).

Lin et al. (2018) apresentaram resultados positivos com a utilização de grafeno como meio condutor e associaram os seus resultados a *DIET*, obtendo valores teóricos do fluxo máximo de elétrons transferidos. De acordo com Martins et al. (2018), os mecanismos que levam a DA a apresentar melhor eficiência com a adição de materiais condutivos, ainda não estão bem claros e parece estar associados a diversos fatores, já que a DIET é limitada a alguns tipos de bactérias que não representam nem metade da produção de metano. A condutividade elétrica dos biofilmes, o potencial redox do meio de crescimento do consórcio microbiano, a área superficial específica e a rugosidade dos materiais parecem ser, também, fatores importantes.

Em estudos anteriores, a adição de *biochar* produzido por pirólise teve geralmente efeitos positivos na DA. Luo et al. (2015) concluíram que o *biochar* encurta a *lag phase* metanogénica e aumenta a taxa de produção de metano. Por outro lado, Lü et al. (2016) notaram que o efeito do *biochar* no aumento da produção de metano era limitado. Com base nestes resultados, parece que o *biochar* pirolítico afeta o processo, aumentando seletivamente a atividade microbiana, mas não afeta muito a produção de metano. Já Cai et al. (2016) e Ko et al. (2018) verificaram um acréscimo de 10% a 15% na produção de metano. Os estudos também sugerem que o *biochar* pode melhorar a produção e a degradação de AOV.

1.4.3.2. Utilização do *biochar* em solos

Os benefícios da utilização de *biochar* em solos são conhecidos desde a descoberta da Terra Preta na região da Amazônia, onde os solos possuem um pH alto, são ricos em nutrientes e possuem uma larga comunidade microbiana (Gul et al., 2015). Devido a sua elevada resistência à decomposição, os *biochars* ajudam no sequestro de carbono e redução nas emissões de gases com efeito de estufa,

tendo um balanço de carbono negativo para o sistema de energia em que é produzido (Gul et al., 2015; Steinbeiss et al., 2009).

A aplicação de *biochar* em solos possui diversas evidências na literatura. Entre as principais melhorias do solo, encontra-se a capacidade de aumentar o pH do solo, melhorar o seu arejamento e a capacidade de retenção de água devido a redução da densidade de carga, aumento da porosidade e redução da evaporação. Para além disto, o *biochar* também é capaz de prover nutrientes para o solo e aumentar a população de microrganismos e a sua diversidade. Isso irá contribuir para uma maior eficiência de transferência de nutrientes para os cultivos e uma maior retenção destes nos solos, o que é benéfico para reduzir as perdas de nutrientes de solos agrícolas (Gul et al., 2015; Steinbeiss et al., 2009).

1.4.3.3. Adsorção

O *biochar* resultante do tratamento termoquímico da biomassa geralmente apresenta uma estrutura porosa, mantendo os grupos funcionais na superfície e os componentes minerais. Estas propriedades são favoráveis à sua utilização como um material carbonoso alternativo de origem renovável. Entretanto, a utilização de *biochar* como adsorvente é limitada, pois ele geralmente apresenta uma reduzida porosidade (principalmente o volume de microporos), o que restringe a sua capacidade de adsorção de CO₂ e outros contaminantes. Por isso, tem crescido o interesse científico na sua ativação, química ou física, para produção de carvão ativado (CA) e melhorar as suas propriedades texturais e químicas. Além disso, o *biochar* é um precursor do CA sustentável e de baixo custo (Tan et al., 2017).

Surra et al. (2019) utilizou CA, tendo como precursor carbonáceos o carolo de milho, para remoção de H₂S do biogás e obteve excelentes resultados para os carvões ativados fisicamente (que possuíam maior área superficial e volume de microporos). Um dos carvões ativados utilizados neste trabalho apresentou melhor adsorção do que um carvão ativado comercial.

Dias (2014) estudou a utilização de *biochar* produzido por gaseificação de pinho e pirólise de lama de ETAR na adsorção de CO₂ gasoso. Ambos os carvões apresentaram condições de adsorção, sendo que o *biochar* produzido a partir do pinho tem uma capacidade muito superior, pois possui menor tamanho de partículas e, com isso, maior área superficial em contato com o CO₂.

1.5. Motivação do presente trabalho e seu caráter inovador

A motivação deste trabalho relaciona-se com a necessidade atual de procura por combustíveis renováveis, não derivados do petróleo, da gestão dos resíduos sólidos urbanos gerados pelo crescimento do consumo e a conversão de resíduos de biomassa florestal em um material carbonoso que pode ser usado em diferentes aplicações.

Esta dissertação tem como objetivo geral avaliar o efeito da adição de *biochars* no processo de DA. Os seus objetivos específicos são os seguintes:

- Estudar o comportamento da produção de biogás e sua composição durante a DA da fração orgânica de resíduos sólidos urbanos, após a adição de *biochar* em diferentes concentrações e granulometrias.
- Verificar o comportamento da DA, a partir da alimentação com novo substrato, mas sem a troca do *biochar* e do inóculo.

O caráter inovador do presente trabalho é a utilização de *biochars* diretamente na DA para otimizar o processo e aumentar a produção de biogás e metano. Esta abordagem é recente e os trabalhos realizados reportam resultados divergentes, não havendo ainda um consenso que o *biochar* pode trazer benefícios à DA.

2. Materiais e Métodos

O estudo apresentado neste trabalho foi realizado nos laboratórios do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa (DCTB), no período compreendido entre novembro de 2018 e julho de 2019. Em todos os ensaios procedeu-se à caracterização dos afluentes e efluentes dos digestores e do biogás por eles gerado.

2.1. Lama anaeróbia (inóculo) e substrato orgânico

O substrato e a lama anaeróbia (inóculo) utilizados em todas as etapas deste trabalho foram obtidos na Estação de Tratamento e Valorização Orgânica (ETVO) da Valorsul (Belas, Amadora, Portugal), que faz o tratamento dos resíduos sólidos urbanos da região metropolitana de Lisboa. O substrato utilizado foi recolhido no fluxo afluente ao tanque de hidrólise (Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Urbanos – FORSU) e o inóculo foi recolhido no efluente de um dos digestores presentes na unidade da Valorsul que trabalham em condições termófilas (@52 °C).

O substrato corresponde à FORSU antes de ser hidrolisado no tanque de hidrólise e foi necessário proceder-se à sua crivagem num peneiro com uma malha de 2 mm, para se retirar as partes sólidas de maiores dimensões e se obter um substrato líquido de fácil manuseio para se colocar nos biorreatores. A Figura 2.1 apresenta a crivagem do substrato recolhido.



Figura 2.1. Crivagem do substrato obtido na Valorsul.

O substrato e o inóculo foram caracterizados relativamente aos seguintes parâmetros: sólidos totais (ST), sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV), carência química de oxigénio total (CQOt) e solúvel (CQOs), nitrogénio Kjeldahl (N-K) e nitrogénio amoniacal (N-NH₄⁺).

2.1.1. Teor de sólidos

Para se quantificar os ST, SF e SV foi determinada primeiramente a tara dos cadinhos em uma mufla micro-ondas (CEM, modelo MAS 7000), a uma temperatura de 105 ± 1°C seguida de pesagem em balança analítica (Denver Instrument, modelo TR-204) com uma precisão de ± 0,0001 g. O passo seguinte foi fazer a tara dos cadinhos na mesma mufla a uma temperatura de 550 ± 10°C seguido de

pesagem na mesma balança. 20 mL de amostra foram colocados nos cadinhos e levados para evaporação em um banho de água (*Precisdig*, modelo *P Selecta*) fervente. Posteriormente, os cadinhos foram colocados na mufla a uma temperatura de $105 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 2 horas, e pesados.

Os ST foram calculados a partir da equação 2.1:

$$ST = \frac{P_1 - P_0}{V_a} \times 1000 \quad (2.1)$$

Onde,

ST – Concentração de Sólidos totais (g/L);

P_0 – Tara do cadinho a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ (g);

P_1 – Tara do cadinho + amostra seca a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ (g);

V_a – Volume de amostra (mL).

Os cadinhos foram levados à mufla para calcinação a $550 \pm 10^\circ\text{C}$, durante 2 horas, e pesados em seguida. Os SF e SV foram calculados a partir das equações 2.2 e 2.3:

$$SF = \frac{P_3 - P_2}{V_a} \times 1000 \quad (2.2)$$

Onde,

SF – Concentração de Sólidos fixos (g/L);

P_2 – Tara do cadinho a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ (g);

P_3 – Tara do cadinho + amostra seca a $550 \pm 10^\circ\text{C}$ (g);

V_a – Volume de amostra (mL).

$$SV = ST - SF \quad (2.3)$$

Onde,

SV – Concentração de Sólidos voláteis (g/L);

ST – Concentração de Sólidos totais (g/L);

SF – Concentração de Sólidos fixos (g/L).

Para a estimativa dos sólidos da mistura I/S foi usado um método matemático de proporcionalidade em relação ao volume (equação 2.4):

$$S_x = \frac{V_i \times S_{x,i} + V_s \times S_{x,s} + M_b}{V_t} \quad (2.4)$$

Onde,

S_x – Concentração de ST, SV ou SF na mistura I/S (g/L);

V_i – Volume de inóculo (L);

V_s – Volume de substrato (L);

V_t – Volume total da mistura I/S (L);

$S_{x,i}$ – ST, SV ou SF do inóculo (g/L);

$S_{x,s}$ – ST, SV ou SF do substrato (g/L);

M_b – Massa de ST, SV ou SF no *biochar* (g).

2.1.2. CQO

Para se determinar a Carência Química de Oxigênio total (CQOt) foi utilizado o método volumétrico ISO 15705:2002. Diluíram-se 4 mL de amostra num balão de 100 mL com água desionizada (*Millipore, Elix 5*). Em seguida foi retirado 5 mL do balão e colocado num tubo de digestão, de vidro, onde foi adicionado 15 mL de ácido sulfúrico (95-97% v/v) (*Chem-Lab*), 5 mL dicromato de potássio (0,5 N) (*Panreac*) e 0,005 g sulfato de mercúrio (*Riedel-de-Haën*). Efetuou-se a digestão num termo-reactor (*Behr*, modelo *Labor-Technik*), a temperatura de 160°C, durante 60 minutos.

Após a digestão, perfez-se o conteúdo dos tubos com água desionizada (*Millipore, Elix 5*) até completar 100 mL e procedeu-se ao seu arrefecimento. Efetuou-se a titulação do conteúdo dos tubos de digestão com sulfato ferroso amoniacal (0,5 N) (*Panreac*), na presença de solução indicadora de ferroína (0,025 M) (*Panreac*).

A determinação da Carência Química de Oxigênio solúvel (CQOs) foi feita de forma similar à da CQOt. Contudo, 35 mL das amostras foram previamente centrifugados em uma centrífuga refrigerada (*Sigma*, modelo *4k15*), a 1000 g, durante 20 minutos, e depois 5000 g, durante 30 minutos, a uma temperatura constante de 20°C. Após este procedimento, foram retirados 4 mL da amostra centrifugada e realizados os processos descritos anteriormente para a CQOt.

Tanto para a CQOt quanto para a CQOs efetuou-se um ensaio em branco em que os volumes de amostras foram substituídos por água desionizada (*Millipore, Elix 5*).

O CQOt e CQOs foram calculados segundo a equação 2.5:

$$CQO_x = \frac{(V_{t,b} - V_{t,a}) \times 8000 \times T \times D}{V_{amostra\ diluída} \times 1000} \quad (2.5)$$

Onde,

CQO_x – Carência química de oxigênio total ou solúvel (g O₂/L);

$V_{t,b}$ – Volume de titulante gasto no branco (mL);

$V_{t,a}$ – Volume de titulante gasto na amostra (mL);

T – Concentração do titulante (N);

D – Fator de diluição da amostra (adimensional);

$V_{amostra\ diluída}$ – Volume de amostra diluída levada a digestão (mL);

8000 – Fator de conversão resultante da multiplicação do fator 8, que corresponde à conversão de equivalente-miligrama de crómio para equivalente-miligrama de O_2 , por 1000, que corresponde à conversão de mL para L de amostra;

1000 – Fator de conversão de mg para g O_2 .

A CQOt e a CQOs da mistura I/S foram estimadas através da equação 2.6:

$$CQO_{x,I/S} = \frac{V_i \times CQO_{x,i} + V_s \times CQO_{x,s}}{V_t} \quad (2.6)$$

Onde,

$CQO_{x,I/S}$ – CQOt ou CQOs da mistura I/S (g O_2 /L);

V_i – Volume de inóculo (L);

V_s – Volume de substrato (L);

V_t – Volume total da mistura I/S (L);

$CQO_{x,i}$ – CQOt ou CQOs do inóculo (g O_2 /L);

$CQO_{x,s}$ – CQOt ou CQOs do substrato (g O_2 /L).

2.1.3. Nitrogénio

A determinação do nitrogénio Kjeldahl (N-K) foi feita seguindo a norma ISO 5663:1984. Foram colocados 2 mL de amostra num tubo de vidro e adicionados 15 mL de ácido sulfúrico (95-97% v/v) (*Chem-Lab*) e 1 g de um catalisador de Zn e Se. A mistura foi digerida num termo-reator (*Behr*), a temperatura de 360°C, até as misturas se apresentarem translúcidas. Posteriormente, as amostras foram filtradas através de filtros de microfibras de vidro (*filtraTech*), com uma porosidade de 1 μ m. Os volumes foram completados a 50 mL com água ultra-pura (*Millipore, Milli-Q*).

Seguidamente, colocaram-se 8 mL das amostras digeridas em tubos de destilação e perfez-se o volume a 92 mL com água ultra-pura (*Millipore, Milli-Q*). Estas amostras foram alcalinizadas com NaOH (6N), (*Panreac*), na presença de 5 gotas de fenolftaleína. Estas soluções foram então destiladas num destilador de vapor (*Tecator Kjeltac System 1002 Distilling Unit*). Os condensados foram recolhidos numa solução indicadora de ácido bórico, até se atingir um volume de 200 mL. Os condensados foram titulados com ácido sulfúrico (0,02N) (*Chem-Lab*).

Para a determinação do nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) foi realizado o mesmo procedimento, porém sem a digestão ácida prévia. Assim, 2 mL de amostra foram colocados diretamente num balão de 50 mL e perfez-se o volume com água (*Millipore, Milli-Q*). Os passos seguintes seguiram o mesmo protocolo anterior de destilação e titulação dos destilados.

O N-K foi quantificado através da equação 2.7:

$$N-K = 0,02 \times 14 \times V_t \times \frac{V_b}{V_a \times V_d} \quad (2.7)$$

Onde,

$N-K$ – Nitrogênio Kjeldahl (g N/L);

V_t – Volume titulante gasto (mL);

V_b – Volume do balão contendo o digerido ácido (mL);

V_a – Volume da amostra utilizado no início da determinação do N-K (mL);

V_d – Volume de digerido ácido usado na destilação (mL);

0,02 – Concentração do titulante (N);

14 – Massa atômica relativa de N (adimensional).

O cálculo do $N-NH_4^+$ foi realizado segundo a equação 2.8:

$$N-NH_4 = \frac{V_t \times 280 \times D}{V_a \times 1000} \quad (2.8)$$

Onde,

$N-NH_4$ – Nitrogênio amoniacal (g N/L);

V_t – Volume de titulante gasto (mL);

D – Taxa de diluição da amostra (adimensional);

V_a – Volume de amostra utilizado na destilação (mL);

280 – Fator resultante da multiplicação da concentração do titulante (N), 0,02, pela massa atômica relativa de N, 14, e pelo fator 1000 de conversão do volume de mL para L;

1000 – Fator de conversão de mg N para g N.

Para o cálculo do nitrogênio orgânico (N-Org) foi utilizada a equação 2.9:

$$N-Org = N-K - N-NH_4 \quad (2.9)$$

Onde,

$N-Org$ – Nitrogênio orgânico (g N/L);

$N-K$ – Nitrogénio Kjeldahl (g N/L);

$N-NH_4$ – Nitrogénio amoniacal (g N/L).

As diferentes formas de nitrogénio na mistura I/S foram estimadas através de um método matemático de proporcionalidade em relação ao volume (equação 2.10):

$$N_x = \frac{V_i \times N_{x,i} + V_s \times N_{x,s}}{V_t} \quad (2.10)$$

Onde,

N_x – N-K ou $N-NH_4^+$ na mistura I/S (g/L);

V_i – Volume de inóculo (L);

V_s – Volume de substrato (L);

V_t – Volume total da mistura I/S (mL);

$N_{x,i}$ – N-K ou $N-NH_4^+$ do inóculo (g/L);

$N_{x,s}$ – N-K ou $N-NH_4^+$ do substrato (g/L).

2.1.4. Cargas aplicadas, eficiência de remoção e rendimentos de produção

A carga orgânica de SV, a eficiência de remoção e o rendimento na produção de biogás e metano foram calculados para que se pudesse avaliar a eficiência da degradação do substrato utilizado nos ensaios.

A carga orgânica de SV aplicada aos biorreatores foi calculada de acordo com a equação 2.11:

$$c_{SV} = \frac{SV_s \times V_s}{V_t} \quad (2.11)$$

Onde,

c_{SV} – Carga orgânica de SV (g SV/L);

SV_s – Concentração de SV no substrato, no início do ensaio (g SV/L);

V_s – Volume de substrato aplicado ao reator (L);

V_t – Volume total da mistura I/S (L).

A eficiência de remoção de SV foi calculada de acordo com a equação 2.12:

$$e_{SV} = \frac{SV_i - SV_f}{SV_i} \times 100 \quad (2.12)$$

Onde,

e_{SV} – Eficiência de remoção de SV (%);

SV_i – Concentração de SV na mistura I/S, no início do ensaio (g SV/L);

SV_f – Concentração de SV na mistura I/S, no final do ensaio (g SV/L);

100 – Fator de conversão para percentagem.

A eficiência de remoção de CQO foi calculado de acordo com a equação 2.13:

$$e_{CQO_x} = \frac{CQO_{x,i} - CQO_{x,f}}{CQO_i} \times 100 \quad (2.13)$$

Onde,

e_{CQO_x} – Eficiência de remoção de CQOt ou CQOs (%);

$CQO_{x,i}$ – Concentração de CQOt ou CQOs na mistura I/S, no início do ensaio (g O₂/L);

$CQO_{x,f}$ – Concentração de CQOt ou CQOs na mistura I/S, no final do ensaio (g O₂/L);

100 – Fator de conversão para percentagem.

Os rendimentos da produção de biogás e de produção de CH₄ foram calculados em relação à carga v orgânica de SV. As equações 2.14 e 2.15 apresentam o cálculo do rendimento de biogás e CH₄, respectivamente:

$$\eta_{biogás} = \frac{V_{biogás}}{c_{SVm} \times V_t} \quad (2.14)$$

Onde,

$\eta_{biogás}$ – Rendimento da produção de biogás em relação à carga de SV (L_{biogás}/g SV);

$V_{biogás}$ – Volume total de biogás produzido (L);

c_{SVm} – Carga orgânica de SV da mistura (inóculo + substrato) (g SV/L);

V_t – Volume total da mistura I/S (L).

$$\eta_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{c_{SVm} \times V_t} \quad (2.15)$$

Onde,

η_{CH_4} – Rendimento da produção de metano em relação à carga de SV (L_{CH₄}/g SV)

V_{CH_4} – Volume total de biogás produzido (L);

c_{SVm} – Carga orgânica de SV da mistura (inóculo + substrato) (g SV/L);

V_t – Volume total da mistura I/S (L).

Para o Ensaio 2, o cálculo do rendimento na produção de CH₄ foi realizado utilizando a carga orgânica de SV contida apenas no substrato, uma vez que são cinco ciclos de alimentação e não foi possível calcular-se a quantidade de SV presente no inóculo em cada ciclo. Assim, para o Ensaio 2, há a substituição de c_{SVm} por c_{SV} .

2.2. Caracterização do *biochar*

No presente trabalho utilizou-se um *biochar* comercial, designado por *Ecochar*, o qual é produzido pela empresa *Ibero Massa Florestal*. Este *biochar* é produzido por pirólise lenta de biomassa florestal (eucalipto). As condições de pirólise são as seguintes: 8 horas de tempo de aquecimento, 14 horas mantido a 550 °C, 18 horas de arrefecimento. Este *biochar* é produzido principalmente para reestruturação dos solos agrícolas e florestais.

2.2.1. Distribuição granulométrica do *biochar*

O ensaio de distribuição granulométrica foi realizado para se conhecer qual a predominância de tamanho de partículas na amostra de *biochar* e, assim, se escolher que granulometrias seriam utilizadas no presente trabalho. Para a realização deste ensaio foram utilizados crivos normalizados, de aço inox, com malhas de 250, 500, 1000 e 2000 µm. Os crivos foram colocados em série num agitador de peneiros (*Retsch*). Os crivos foram tarados e 68,9 g de *biochar* foram adicionados no primeiro crivo (2000 µm). Após uma hora de vibração, os crivos foram pesados e a quantidade de *biochar* retida em cada um foi obtida. A Figura 2.2 apresenta os crivos e o agitador de peneiros.



Figura 2.2. Crivos e agitador de peneiros utilizados no ensaio de distribuição granulométrica.

2.2.2. Análise próxima do *biochar*

A análise próxima do *biochar* foi realizada de acordo com a norma ASTM D 1762-84. Para a quantificação dos teores de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo foi determinada primeiramente a tara dos cadinhos numa mufla micro-ondas (*CEM*, modelo *MAS 7000*), a temperaturas

de $105 \pm 1^\circ\text{C}$, $750 \pm 5^\circ\text{C}$ e $950 \pm 5^\circ\text{C}$, seguida de pesagem num balança analítica (*Denver Instrument*, modelo *TR-204*), com uma precisão de $\pm 0,0001$ g.

Em seguida, colocou-se 0,2502 g de *biochar* nos cadinhos. Para a determinação do teor de humidade, os cadinhos, sem tampa, foram levados à mufla, por 2 horas, a uma temperatura de $105 \pm 1^\circ\text{C}$. Posteriormente, os cadinhos foram arrefecidos num exsiccador e pesados numa balança analítica (*Denver Instrument*, modelo *TR-204*), com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. O teor de humidade foi utilizado com base na equação 2.16:

$$Hum = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \times 100 \quad (2.16)$$

Onde,

Hum – Teor de humidade (%);

M_0 – Tara do cadinho a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ (g);

M_1 – Tara do cadinho + amostra húmida (g);

M_2 – Tara do cadinho + amostra seca a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ (g);

100 – Fator de conversão para percentagem.

Para se determinar a matéria volátil, os cadinhos, com tampa, foram levados à mufla para calcinação, a uma temperatura de $950 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 6 minutos. Posteriormente, os cadinhos foram arrefecidos num exsiccador e pesados numa balança analítica (*Denver Instrument*, modelo *TR-204*), com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. O cálculo da matéria volátil foi realizado segundo a equação 2.17:

$$MV = \frac{M_4 - M_5}{M_4 - M_3} \times 100 \quad (2.17)$$

Onde,

MV – Matéria volátil (%);

M_3 – Tara do cadinho a $950 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

M_4 – Tara do cadinho + amostra antes da calcinação a $950 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

M_5 – Tara do cadinho + amostra após a calcinação a $950 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

100 – Fator de conversão para percentagem.

Para a determinação do teor de cinzas, os cadinhos, sem tampa, foram levados à mufla, a uma temperatura de $750 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 6 horas. Posteriormente, os cadinhos foram arrefecidos num exsiccador e pesados numa balança analítica (*Denver Instrument*, modelo *TR-204*), com uma precisão de $\pm 0,0001$ g. O cálculo das cinzas foi efetuado de acordo com a equação 2.18:

$$Cin = \frac{M_7 - M_8}{M_7 - M_6} \times 100 \quad (2.18)$$

Onde,

Cin – Teor de cinzas (%);

M_6 – Tara do cadinho a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

M_7 – Tara do cadinho + amostra antes da calcinação a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

M_8 – Tara do cadinho + amostra após a calcinação a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ (g);

100 – Fator de conversão para percentagem.

O cálculo do carbono fixo foi realizado com base na equação 2.19:

$$CF = 100 - (H + MV + Cin) \quad (2.19)$$

Onde,

CF – Teor de carbono fixo (%);

H – Teor de humidade (%);

MV – Matéria volátil (%);

Cin – Teor de cinzas (%);

100 – Fator relativo a 100% de massa de *biochar*.

2.2.3. Análise mineral do *biochar*

A análise mineral do *biochar* seguiu a norma europeia EN 1590:2011. Colocou-se 0,5 g de *biochar* num vaso de digestão e adicionou-se 3 mL de peróxido de hidrogénio (30% m/v) (*Panreac*). Em seguida, adicionou-se 8 mL de ácido nítrico (65% v/v) (*Chem-Lab*) e 2 mL de ácido fluorídrico (37% v/v) (*Fisher Scientific*). Estas misturas foram digeridas por micro-ondas (*Milestone Microwave Station, modelo Ethos 1600*), com uma rampa de 15 minutos a 400 W, até 190°C , e depois mantido a esta temperatura, durante 20 minutos, a 350 W. Após o arrefecimento, adicionou-se 20 mL de ácido bórico (> 99,99% m/m) (*LabChem*), sendo levado novamente à digestão por micro-ondas, com uma rampa de 3 minutos, a 900 W, até 150°C , e mantido a esta temperatura, por 15 minutos, a 500 W. Após arrefecimento, procedeu-se à filtração através de filtros de microfibras de vidro (*Whatman*), com uma porosidade de 20-25 μm . Os volumes foram completados a 100 mL com água (*Millipore, Milli-Q*). Foram posteriormente quantificados os seguintes elementos químicos por ICP-AES, no laboratório de análises químicas do LAQV-REQUIMTE: Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si e Zn.

2.2.4. Análise termogravimétrica, textural e elementar do *biochar*

As análises termogravimétrica (TGA), textural e elementar foram realizadas no laboratório de análises químicas do LAQV-REQUIMTE.

A análise termogravimétrica foi realizada num analisador termogravimétrico (*Setaram Labsys*, modelo *EVO*), em atmosfera de argón, entre a temperatura ambiente e a temperatura de 900 °C, com velocidade de aquecimento de 5 °C/min.

A caracterização textural, que incluiu a área específica aparente e o volume de poros, foi realizada através das isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂, obtidas a uma temperatura de -196,2 °C. As isotérmicas foram determinadas após a desgasificação das amostras de *biochar*, sob vácuo, a 150 °C, durante cerca de 15 horas (Félix, 2018).

A análise elementar foi realizada com recurso a um analisador elementar (*Thermo Finningan - CE Instruments*, modelo *Flash EA 1112, CHNS series*), que opera na base da combustão dinâmica da amostra (Félix, 2018). Para o cálculo do teor de oxigénio utilizou-se a equação 2.20:

$$O = 100 - Cin - Hum - (C + H + N + S) \quad (2.20)$$

Onde,

O – Teor de oxigénio (% base seca livre de cinzas);

Cin – Teor de cinzas (%);

Hum – Teor de humidade (%);

C – Teor de carbono (% base seca livre de cinzas);

H – Teor de hidrogénio (% base seca livre de cinzas);

N – Teor de nitrogénio (% base seca livre de cinzas);

S – Teor de enxofre (%);

100 – Fator relativo a 100% de massa de *biochar*.

2.2.5. Ensaio de lixiviação do *biochar*

O ensaio de lixiviação do *biochar* foi realizado com base na norma europeia EN 12457-1. O objetivo foi o de se verificar que elementos químicos o *biochar* libertava na presença de água e se havia algum contaminante presente no lixiviado.

Foram utilizadas 6 garrafas de vidro de 500 mL, onde foram colocados 200 mL de água desmineralizada (*Millipore, Elix 5*) e adicionado o *biochar* nas mesmas concentrações utilizadas no Ensaio 1 deste trabalho (5 g/L, 10 g/L e 15 g/L) e nas duas granulometrias testadas (<250 µm e 500 – 1000 µm). As garrafas foram colocadas num agitador rotativo (*Heidolph*, modelo *Reax 20*) (Figura 2.3), durante 72 horas. Os conteúdos das garrafas foram depois filtrados através de membranas filtrantes de nitrato de

celulose (*Whatman*), com 0,45 μm de porosidade, por ação de vácuo (*Vacuubrand*, modelo *PC 201*). O pH dos filtrados foi medido num elétrico de vidro com compensação de temperatura (*Hanna Instruments*, modelo HI 2002-02). Os filtrados foram acidificados até pH <2, com ácido nítrico (0,1 N) (*Fisher Scientific*), e analisados por ICP-AES, no laboratório de análises químicas do LAQV-REQUIMTE, relativamente aos seguintes elementos químicos: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Na, Ni, P, Pb, Si e Zn. A Figura 2.3 mostra as garrafas contendo o *biochar* no agitador rotativo.



Figura 2.3. Garrafas, contendo o *biochar*, no agitador rotativo para o ensaio de lixiviação.

2.3. Ensaios experimentais

O desenho experimental desenrolou-se em três ensaios distintos. Em todos os ensaios foram utilizados substratos orgânicos e inóculos anaeróbios provenientes da Estação de Tratamento e Valorização Orgânica da empresa Valorsul, conforme referido anteriormente.

De seguida descrevem-se os três ensaios experimentais.

2.3.1. Ensaio 1

O Ensaio 1 tinha como objetivo avaliar o comportamento da DA com a adição de *biochar* em diferentes concentrações e granulometrias no processo.

No Ensaio 1 foram utilizados sete biorreatores de 1 litro, porém com volume útil da mistura inóculo/substrato (I/S) de 600 mL. Estes biorreatores foram imersos num banho de água (Grant), a 37°C (temperatura mesofílica). Todos os biorreatores receberam o mesmo inóculo e o mesmo substrato. A razão I/S foi de 2 (400 mL de inóculo e 200 mL de substrato). O ensaio foi realizado em descontínuo, isto é, quando a produção de biogás apresentava uma redução significativa (<20 mL durante dois dias consecutivos), o ensaio era dado com terminado.

Seis biorreatores receberam *biochar* com concentrações e granulometrias diferentes. No biorreator 1 não foi introduzido nenhuma concentração de *biochar* (biorreator de controlo). Os biorreatores 2, 3 e 4 receberam concentrações de *biochar* de 5 g/L, 10 g/L e 15 g/L, respetivamente, com uma granulometria <250 μm . Os biorreatores 5, 6 e 7 receberam concentrações de *biochar* de 5 g/L, 10 g/L e 15 g/L, respetivamente, com uma granulometria entre 500 e 1000 μm . A escolha das concentrações do *biochar* foi realizada com base em bibliografia. A Tabela 2.1 apresenta as concentrações e granulometrias do *biochar* que foi introduzido em cada biorreator no Ensaio 1.

A agitação foi manual, tendo sido realizada duas vezes por dia. O biogás produzido foi recolhido em colunas graduadas, preenchidas com água desionizada (*Millipore, Elix 5*) acidificada, para se fazer a medição do volume produzido diariamente. A análise inicial da composição do gás foi feita com uma sonda de medição de biogás (Gasdata, modelo GFM Series) e por cromatografia gasosa (CG), através da recolha em sacos Tedlar. A CG foi feita com um equipamento da marca Varian 430 GC Gas Chromatography. Foi injetando um volume de 0,5 mL de amostra de biogás, utilizando-se He como gás de arraste. O equipamento funcionava com duas colunas (Select Permanent gases/CO2HR e Molsieve 5^Å/CP7430) ligadas em paralelo. A amostra entrava na primeira coluna a 80°C e passava para a segunda coluna a 120°C. Esta metodologia permitiu quantificar os seguintes gases: CH₄, CO₂, N₂ e H₂.

A recolha do biogás para os sacos Tedlar foi feita quando os biorreatores já haviam arrancado e apresentavam a produção de biogás estável. No final do ensaio, os digeridos foram recolhidos e procedeu-se à quantificação de Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV), Carência Química de Oxigénio total e solúvel (CQOt e CQOs, respetivamente), Nitrogénio Kjeldahl (N-K), Nitrogénio Amoniacal (N-NH₄⁺) e análise mineral (Al, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Si e Zn). As metodologias utilizadas na quantificação destes parâmetros são descritas mais à frente neste capítulo. A Figura 2.4 mostra uma fotografia do Ensaio 1.

Tabela 2.1. Concentrações e granulometrias do *biochar* introduzido em cada biorreator no Ensaio 1.

Biorreator	Concentração (g/L)	Granulometria
1	0 (controlo)	0 (controlo)
2	5	<250 µm
3	10	<250 µm
4	15	<250 µm
5	5	500 – 1000 µm
6	10	500 – 1000 µm
7	15	500 – 1000 µm



Figura 2.4. Imagem da montagem experimental do Ensaio 1.

2.3.2. Ensaio 2

O objetivo deste Ensaio 2 foi o de se verificar como a DA se iria comportar após o consórcio microbiano estar desenvolvido e adaptado às condições de digestão e se haveria perdas de desempenho do *biochar* com os ciclos de alimentação.

Neste ensaio foram utilizadas a concentração de 15 g/L e a granulometria $<250 \mu\text{m}$, que foi a combinação que apresentou o melhor resultado no Ensaio 1. O ensaio foi feito em duplicado e o volume dos biorreatores foi de 500 mL com um volume útil da mistura I/S de 300 mL. A razão I/S foi mantida em 2, ou seja, 200 mL de inóculo e 100 mL de substrato. Um reator de controlo sem adição de *biochar* foi também usado. O Ensaio 2 foi também realizado em descontínuo, isto é, com a adição de I e de S realizada somente no início do ensaio. Quando a produção de biogás apresentava uma redução significativa da produção ($<20 \text{ mL}$ em dois dias consecutivos), o ensaio era dado como terminado.

Após o término da digestão do substrato inicial esperou-se a decantação por um tempo de 6 horas e foi retirado 100 mL do digerido da parte superficial e colocado mais 100 mL de substrato fresco. Este regime de alimentação foi repetido durante 5 ciclos (C1 a C5). A Figura 2.5 apresenta um diagrama do regime de alimentação que foi seguido no Ensaio 2.

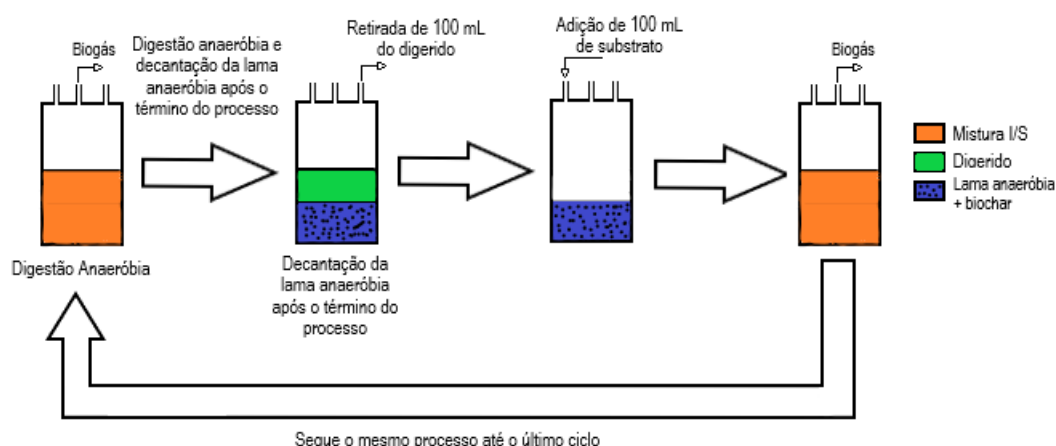


Figura 2.5. Regime de alimentação dos biorreatores no Ensaio 2.

O biogás produzido foi recolhido em colunas graduadas para se proceder à medição diária do volume e análise de sua composição.

Os digeridos foram caracterizados relativamente aos parâmetros ST, SV, CQOt e CQOs.

2.3.3. Ensaio 3

O Ensaio 3 foi realizado com condições idênticas ao Ensaio 2. Porém, o *biochar* utilizado no biorreator foi previamente lavado com água desionizada (*Millipore, Elix 5*) para se retirar todos os possíveis minerais que ele poderia libertar no meio. O *biochar* foi lavado até se obter um pH na água de lavagem igual ao pH da água desionizada (5,5). O objetivo desta etapa foi verificar se o ganho observado nas outras etapas com a utilização do *biochar* seria devido a possíveis minerais que ele possa ter libertado no meio, ou se era devido às suas características texturais, como área superficial, porosidade e condutividade.

A lavagem do *biochar* foi realizada com água desionizada (*Millipore, Elix 5*), através de filtros de papel (*Whatman*), com uma porosidade de 20–25 µm. A lavagem foi realizada com o auxílio de vácuo de baixa pressão (*Vacuubrand, modelo PC 201*) (Figura 2.6). A lavagem foi realizada com volumes de 500 mL de água desionizada aquecida a uma temperatura de 80°C. Estes volumes eram depois vertidos sobre o *biochar* que se encontrava sobre o filtro de papel. Durante a noite, o *biochar* era deixado em contacto com 3 L de água, num recipiente de vidro, a uma temperatura de 60°C, com agitação contínua. No dia seguinte, a mistura do *biochar* e água era passada novamente pelo filtro. Considerou-se que o *biochar* se encontrava lavado quando o pH da água de lavagem era igual ao pH da água desionizada (5,5). Foram necessários 181 L de água desionizada, incluindo os períodos noturnos, para se lavar uma massa de 43 g de *biochar*.



Figura 2.6. Lavagem do *biochar* sob ação de vácuo.

2.4. Modelação matemática da produção de biogás e metano

Para se analisar quantitativamente a produção de biogás e metano, foi usado o modelo matemático modificado de Gompertz, como descrito por Luo et al. (2015), conforme a equação 2.21:

$$M(t) = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{max} \times e}{P} \times (\lambda - t) + 1 \right] \right\} + V_a \quad (2.21)$$

Onde,

$M(t)$ – Produção acumulada de biogás ou CH_4 , no tempo t (mL/g SV);

P – Produção máxima de biogás ou CH_4 (mL/g SV);

R_{max} – Taxa máxima diária de produção de biogás ou CH_4 (mL/g SV.dia);

λ – Duração da *lag phase* (dia);

e – Constante (2,71828);

t – Tempo de ensaio (d);

V_a – Volume produzido no arranque inicial dos dois primeiros dias (mL/g SV)

O modelo matemático modificado de Gompertz foi ajustado aos dados experimentais de produção de biogás e CH_4 através da função *Solver* do MS Excel. A função objetivo correspondeu aos pontos obtidos nos ensaios para cada condição experimental, por alteração das variáveis seguintes: P , λ e R_{max} . Selecionou-se o modelo *GRG Não Linear* para a resolução da equação matemática.

2.5. Cálculo da energia elétrica potencial

Para se estimar o ganho na produção de energia elétrica, devido ao uso do *biochar*, utilizaram-se os dados obtidos no Ensaio 2, relativamente à produção acumulada de biogás num período total de 58 dias (tempo total de duração do ensaio 2, com *biochar*, no que respeita ao último ciclo – C5). Segundo Singh & Basak (2018), 1 m^3 de biogás equivale, em média, à produção de 2 kWh de energia elétrica, para um biogás com um teor médio de 60% v/v de CH_4 . Como a composição do biogás, do presente estudo, é maior que 60% v/v, os cálculos serão apresentados considerando-se o biogás a partir dos dados fornecidos por Singh & Basak (2018) e, também, a partir da quantidade de metano, fazendo-se as seguintes considerações:

- O Poder Calorífico Inferior (PCI) do CH_4 é igual a 13,9 kWh/kg e a sua densidade absoluta é de 0,7174 kg/m^3 . Tem-se, deste modo, o PCI do CH_4 é de 9,96 kWh/ m^3 (Portal Gama Gases, 2019.; World Nuclear Association, 2019)
- A geração de energia elétrica foi realizada a partir de um gerador a gás G3406 da *Caterpillar*, trabalhando na eficiência máxima de 37,3% (Cartepillar);

Segundo o Portal Portgas, o PCI do gás natural (mistura de gases com composição de metano na ordem de 88% v/v) é de 10,66 kWh/ m^3 , logo, um valor próximo ao considerado para o metano puro. Desta forma, 1 m^3 de metano produziria 3,7 kWh de energia elétrica.

A energia elétrica produzida foi calculada segundo a equação 2.22:

$$E_p = PCI_{CH_4} \times V_{CH_4} \times \eta \times 1000 \quad (2.22)$$

Onde,

E_p – Energia elétrica potencial (Wh);

PCI_{CH_4} – Poder calorífico inferior do CH_4 (kWh/m³);

η – Rendimento máximo do gerador a gás;

V_{CH_4} – Volume de CH_4 produzido por cada biorreator (m³);

1000 – Fator de conversão de kWh para Wh.

Além do potencial da energia elétrica também é possível fazer-se o cálculo do potencial da energia térmica, uma vez que num processo de cogeração ela pode ser utilizada para aquecer os biorreatores da DA. O cálculo do aproveitamento da energia térmica não foi realizado e pode ser considerado para um trabalho futuro.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do inóculo, substrato e da mistura Inóculo/Substrato (I/S)

A Tabela 3.1 apresenta os resultados de ST, SV, CQOt, CQOs, N-K, N-NH₄⁺ e N-Org para os inóculos utilizados em todos os ensaios do presente estudo. Observa-se que devido a heterogeneidade do processo de DA, mesmo os inóculos tendo sido obtidos do mesmo digestor anaeróbio ocorreu variação na quantidade de sólidos presentes no material e que pode gerar comportamentos diferentes no início do processo. Esta variação pode estar associada com uma maior comunidade bacteriana no inóculo utilizado nos ensaios 2 e 3.

Tabela 3.1. Caracterização dos inóculos utilizados em todos os ensaios.

Inóculo	ST (g/L)	SV (g/L)	CQOt (g O ₂ /L)	CQOs (g O ₂ /L)	N-K (g N/L)	N-NH ₄ ⁺ (g N/L)	N-Org (g N/L)
Ensaio 1	19,9 ± 1,5	11,9 ± 0,9	15,3 ± 1,2	13,3 ± 1,2	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Ensaio 2 e 3	26,5 ± 0,6	15,7 ± 0,4	23,5 ± 2,1	14,0 ± 0	2,4 ± 0	1,2 ± 0	1,2 ± 0

A Tabela 3.2 apresenta a caracterização dos substratos utilizados e comparação com os valores obtidos por outros autores. É possível observar-se diferenças nos três substratos utilizados em fases distintas do trabalho. Isto é devido à heterogeneidade do processo de DA que se encontra suscetível a diferenças na caracterização da matéria orgânica nos resíduos orgânicos recolhidos. Esta heterogeneidade torna-se, então, uma característica importante e que se deve ter em atenção para a estabilidade do processo, já que podem ocorrer inibições que dependem do substrato que é utilizado para alimentar o biorreator.

Os resultados obtidos para os ST, SV e CQOt e CQOs nos substratos estão de acordo com os obtidos por Lancinha (2016) e Pereira (2018), sendo que eles obtiveram valores menores nas amostras utilizadas, devido a variabilidade do processo de DA e também por terem recolhido as amostras no efluente do tanque de hidrólise, onde o substrato já sofreu degradação biológica por bactérias acidogénicas e acetogénicas. As amostras utilizadas no presente estudo foram recolhidas no afluente do tanque de hidrólise e, por isso, com menor degradação biológica do que as amostras utilizadas por aqueles autores. Moestedt et al. (2016) utilizaram FORSU com uma concentração de ST de 154 g/L e SV de 137 g/L, os quais são valores muito superiores aos encontrados neste estudo, mostrando, assim, a heterogeneidade do substrato, a qual depende do local e do momento de recolha. Zhang et al. (2014) apresentaram resíduos alimentares com concentrações de ST entre 181 e 310 g/L e SV entre 171 e 263 g/L, valores estes também superiores aos obtidos neste trabalho. Elsamadony & Tawfik (2015) obtiveram valores para CQOt e CQOs para FORSU de 193 g/L e 55 g/L, respetivamente, sendo valores maiores do que os obtidos no presente estudo, o que mostra a diversidade que pode estar associada à FORSU, dependendo do local de recolha.

Tabela 3.2. Caracterização dos substratos utilizados nos diferentes ensaios.

Substrato	ST (g/L)	SV (g/L)	CQOt (g O ₂ /L)	CQOs (g O ₂ /L)	N-K (g N/L)	N-NH ₄ ⁺ (g N/L)	N-Org (g N/L)
Ensaio 1	87,1 ± 4,7	76,4 ± 4,3	75,5 ± 0	65,3 ± 0,0	3,3 ± 0,5	1,7 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Ensaio 2 - C1 e C2	99,5 ± 6,3	86,6 ± 5,6	85,0 ± 1,4	41,0 ± 1,0	3,7 ± 0,0	2,6 ± 0,4	1,1 ± 0,1
Ensaio 3 e Ensaio 2 - C3, C4 e C5	101 ± 8	89,3 ± 8,6	112 ± 6	60,7 ± 1,2	2,7 ± 0,1	2,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Lancinha (2016)	56,4 ± 4,2	45,5 ± 3,9	87,7 ± 3,2	32,7 ± 2,5	2,9 ± 0	1,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0
Pereira (2018)	60,6 ± 0,6	50,3 ± 0,7	63,8 ± 6,0	28,9 ± 4,0	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,0	0,6 ± 0,1

Ensaio 2: C1 – 1º ciclo de alimentação; C2 – 2º ciclo de alimentação 2; C3 – 3º ciclo de alimentação; C4 – 4º ciclo de alimentação; C5 – 5º ciclo de alimentação

Quanto ao nitrogénio Kjeldhal, observa-se que os valores obtidos na ensaio 1 e nos ciclos C1 e C2 do ensaio 2 são superiores aos obtidos por Lancinha (2016) e Pereira (2018), porém com valores próximos, enquanto os substratos utilizados no ensaio 3 e nos ciclos C3, C4 e C5 do ensaio 2 estão entre os valores obtidos por aqueles autores. Em relação ao nitrogénio amoniacal, o valor obtido para o ensaio 1 é o mesmo que é indicado por Pereira (2018) e próximo do que é referido por Lancinha (2016). Os resultados dos ensaios 2 e 3 foram superiores aos encontrados por aqueles autores e próximo dos valores inibidores (1,5-3,0 g N/L) indicados por Appels et al. (2008). Isto pode estar relacionado a uma maior quantidade de alimentos ricos em proteínas nos substratos orgânicos utilizados no presente trabalho.

Na Tabela 3.3 são apresentados a caracterização físico-química obtida na mistura inicial, colocada em cada biorreator, no início de cada ensaio.

As designações EXP 1 a EXP 7 representam as condições experimentais realizadas no ensaio 1 para os biorreatores de 1 a 7, com diferentes concentrações e granulometrias de *biochar*, conforme foi apresentado nos materiais e métodos. O EXP 2.1 é a condições experimental de controlo do ensaio 2, C1 é o primeiro ciclo de alimentação e EXP 2.2 é a condição experimental com *biochar* do ensaio 2. O EXP 3.1 corresponde ao controlo do ensaio 3 e o EXP 3.2, à condição experimental com *biochar* neste mesmo ensaio.

É importante observar-se que os valores de N-NH₄⁺ das misturas utilizadas no ensaio 1 são elevados e estão na gama de concentrações inibidoras moderadas (1,5 g a 3 g N/L) (Appels et al., 2008). A maior

lag phase registada durante o ensaio 1, que será apresentada e discutida mais adiante, poderá estar relacionada com estas concentrações.

Tabela 3.3. Caracterização físico-química da mistura inicial, colocada em cada biorreator nos diferentes ensaios.

Ensaio	ST (g/L)	SV (g/L)	CQOt (g O ₂ /L)	CQOs (g O ₂ /L)	N-K (g N/L)	N-NH ₄ ⁺ (g N/L)	N-Org (g N/L)	pH
EXP 1	46,5	36,0	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 2	46,5	36,6	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 3	46,5	37,2	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 4	46,5	37,8	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 5	46,5	36,6	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 6	46,5	37,2	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 7	46,5	37,8	35,4	30,7	3,9	2,7	1,2	7,13
EXP 2.1 – C1	46,5	36,8	44,0	23,0	-	-	-	7,13
EXP 2.2 – C1	46,5	38,6	44,0	23,0	-	-	-	7,13
EXP 3.1	47,0	37,7	53,0	29,6	-	-	-	7,13
EXP 3.2	47,0	39,6	53,0	29,6	-	-	-	7,13

O pH da mistura foi mantido dentro da faixa ótima para a DA, segundo Angelidaki et al. (2003), de 6 a 8,5, e em todos os ensaios o processo foi iniciado com o mesmo pH de 7,13.

3.1.1. Cargas orgânicas aplicadas aos biorreatores

A Tabela 3.4 apresenta as cargas orgânicas, em relação aos SV, aplicadas aos biorreatores, nos diferentes ensaios. Os valores diferentes são novamente explicados devido à heterogeneidade do afluente recolhido na Valorsul. Como a matéria-prima de um processo de DA não é homogênea e depende do consumo humano, os diferentes resíduos recolhidos também refletem esta heterogeneidade (Zhang et al., 2014).

Tabela 3.4. Cargas volumétricas de SV aplicadas aos biorreatores, nos diferentes ensaios.

Condições experimentais	Carga orgânica de SV (g/L)
EXP 1 a 7	25,5
EXP 2.1 e 2.2 - C1 e C2	28,9
EXP 2.1 e 2.2 - C3, C4 e C5 e EXP 3.1 e 3.2	29,8

3.2. Caracterização do *biochar*

3.2.1. Ensaio granulométrico

A opção por se estudar diferentes granulometrias deveu-se ao facto de, na bibliografia, existirem diversos tamanhos estudados (variando de $< 25 \mu\text{m}$ até 1 mm). A seleção de tamanhos apropriados de partículas é importante para facilitar a colonização inicial das células microbianas (Lü et al., 2016).

A Figura 3.1 apresenta a curva granulométrica do *biochar* obtida a partir do ensaio. O *biochar* apresenta uma distribuição granulométrica uniforme na maior parte dos tamanhos de partículas, desta forma foi possível selecionar-se o tamanho de partícula dentro do que foi estudado por outros autores, assim, optou-se por selecionar partículas $< 250 \mu\text{m}$ (23,2 % m/m) e entre $500 \mu\text{m}$ e 1 mm (29,2 % m/m).

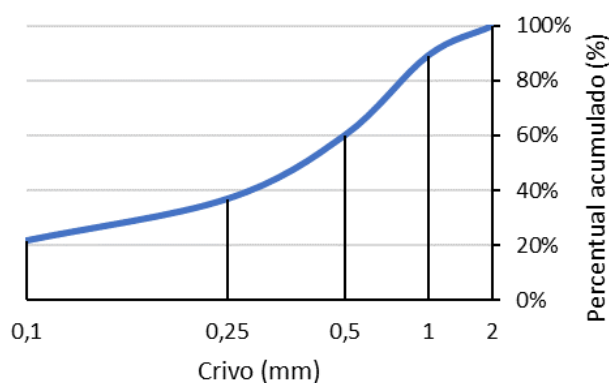


Figura 3.1. Curva de distribuição granulométrica acumulada do *biochar*.

3.2.2. Análise próxima

A Tabela 3.5 apresenta os resultados da análise próxima do *biochar*.

O *biochar* apresenta um elevado conteúdo de carbono fixo, que pode ser explicado pelo seu método de produção por pirólise, que não oxida a biomassa, uma vez que ocorre na ausência de oxigênio. O *biochar* utilizado por Gómez et al. (2018), o qual foi produzido por pirólise a uma temperatura de 550°C a partir de casca de amêndoa, possuía um conteúdo de matéria volátil de 9% m/m, sendo próximo do valor do presente estudo. Já o teor de cinzas obtido foi de 3% m/m, bem abaixo do valor do *biochar*

utilizado no presente trabalho. Esta diferença pode estar relacionada com as diferentes matérias-primas que deram origem aos *biochars*. A matéria volátil também é próxima da que foi referida por Félix (2018) para *biochars* provenientes de biomassas lenhocelulósicas e produzidos por pirólise. O teor de sólidos voláteis pode ser explicado pelo elevado valor de matéria volátil na biomassa de eucalipto (80% m/m), à semelhança do que foi referido por Gómez et al. (2018) para esta mesma biomassa. Fernandes et al. (2019) obtiveram um teor de humidade no valor de 9,7% m/m para o *biochar* produzido por biomassa florestal de resíduos de eucalipto, o qual é um valor próximo ao obtido no presente estudo, assim como um elevado teor de carbono fixo (81% m/m), característico do processo de fabricação por pirólise.

Os carvões ativados produzidos a partir de uma matéria carbonosa de carolo de milho, produzidos por Surra et al. (2019), apresentaram teores de humidade na ordem dos 6,5% m/m e carbono fixo de 85% m/m, sendo a humidade próxima à encontrada neste estudo e o carbono fixo superior, provavelmente devido ao processo de fabrico. Zhang et al. (2014) indicaram, no seu estudo, teores de cinzas de diversos *biochars*. O *biochar* produzido a partir de madeira (material lenhocelulósico) apresentou um teor de cinzas de 5,49% m/m, muito abaixo do obtido neste estudo, diferença que pode ser explicada devido à matéria-prima de partida e processo de fabricação.

Tabela 3.5. Análise próxima do *biochar*.

<i>Biochar</i>	Humidade (%)	Sólidos voláteis (% bs)	Cinzas (% bs)	Carbono fixo (% bs)
Ecochar	6,12 ± 0,62	12,47 ± 0,55	20,30 ± 0,96	61,11 ± 0,30

bs: base seca

3.2.3. Análise elementar

A Tabela 3.6 apresenta a composição elementar do *biochar*. Em materiais carbonáceos, o principal elemento constituinte do *biochar* é o carbono (C). A presença de oxigénio (O) sugere que o *biochar* pode apresentar grupos oxigenados na sua superfície.

Tabela 3.6. Análise elementar do *biochar* (base tal e qual).

<i>Biochar</i>	C (% m/m)	H (% m/m)	N (% m/m)	S (% m/m)	O (% m/m)
Ecochar	66,77	1,47	0,58	< 0,01	10,88 ⁽¹⁾
Livre de cinzas e humidade	92,08	2,03	0,8	< 0,01	5,09 ⁽²⁾

⁽¹⁾ O = 100 – (C + H + N + S + Cinzas); ⁽²⁾ O = 100 – (C + H + N + S)

Segundo Tan et al. (2017), a composição típica de um *biochar* é: C = 67,8-86,8 % m/m, O = 10,6 – 26,6 % m/m e H = 1,2 – 2,9 % m/m, o que sugere que o *biochar* utilizado no presente trabalho está dentro do esperado. Fagbohunge et al. (2016) utilizaram *biochar* proveniente de madeira e casca de coco, produzidos a partir de pirólise a uma temperatura de 450°C. O *biochar* produzido a partir da casca do

coco teve uma percentagem de C de 73% m/m, sendo superior ao do presente estudo. Já o *biochar* da madeira (material lenhocelulósico como o que foi utilizado neste trabalho) teve uma composição de C de 69% m/m, sendo próxima à obtida no presente estudo. Estas diferenças são explicadas devido a composição do material de partida. Cai et al. (2016) e Zhang et al. (2014) obtiveram um conteúdo de C de 83% m/m para *biochar* proveniente de madeira e de 77% m/m para *biochar* proveniente da madeira de pinho, respetivamente. Sunyoto et al. (2016) utilizaram um *biochar* produzido a partir da serradura de pinho e obtiveram um teor de hidrogénio de 3,7% m/m, superior ao utilizado no presente trabalho e próximo ao valor encontrado por Zhang et al. (2014) de 3,2% m/m para *biochar* produzido a partir de madeira (material lenhocelulósico).

A Tabela 3.7 apresenta os valores das razões de H/C e O/C que estão associados a aromatização da matéria orgânica e a quantidade de grupos polares superficiais, hidrofilia e estabilidade em solo. Zhang et al. (2014) obtiveram valores de H/C de 0,47 e 0,44 para *biochar* de madeira e de bambu, respetivamente. Estes valores são superiores aos que foram encontrados para o *biochar* utilizado no presente trabalho. Já os valores de O/C, registados por aqueles autores, foram de 0,07 e 0,10, respetivamente para o *biochar* de madeira e de bambu, os quais são valores inferiores ao do *biochar* estudado no presente trabalho. Estas diferenças advêm, provavelmente, da matéria-prima utilizada para a produção dos *biochars* e das temperaturas utilizadas na pirólise, já que aqueles autores utilizaram temperaturas entre 800°C e 900°C, as quais são muito superiores à temperatura de produção do *biochar* usado neste trabalho. Os valores obtidos estão de acordo com os obtidos por Félix (2018), para *biochar* produzidos a partir de biomassa florestal. A razão H/C é baixa e indica um nível de aromaticidade elevado e uma estrutura bem carbonizada, enquanto que a razão O/C é baixa e indica um baixo caráter hidrofílico.

Tabela 3.7. Razão H/C e O/C do Ecochar e comparação com valores de bibliografia.

	<i>Biochar</i> do presente estudo (Ecochar)	<i>Biochar</i> proveniente de biomassa florestal	<i>Biochar</i> proveniente de madeira	<i>Biochar</i> proveniente de bambu
H/C	0,26	0,26	0,47	0,44
O/C	0,04	0,04	0,07	0,10
Referência	Presente estudo	Félix (2018)	Zhang et al. (2014)	Zhang et al. (2014)

3.2.4. Análise termogravimétrica

Esta análise traduz a estabilidade térmica do material. A Figura 3.2 apresenta a curva obtida a partir do ensaio termogravimétrico do *biochar*. É possível observar-se que o *biochar* é estável termicamente tendo uma perda de massa de 7,6% m/m, a 850 °C. O início da perda da massa ocorreu mais rapidamente a partir dos 550 °C.

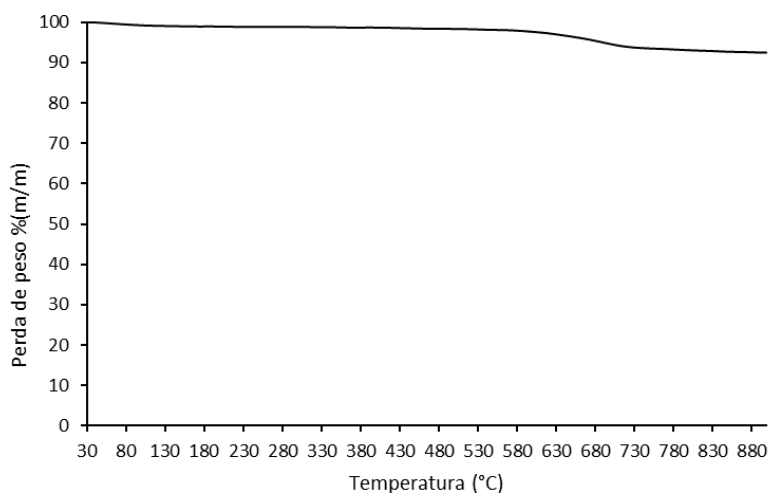


Figura 3.2. TGA do *biochar*.

O *biochar* produzido a partir da biomassa florestal, com predominância da acácia, estudado por Félix (2018), mostrou um comportamento similar ao do presente estudo, tendo uma perda de massa de 12% até 850°C. De acordo com Sun et al. (2014), a temperatura de produção do *biochar* na pirólise influencia a sua estabilidade térmica. Desta forma, o *biochar* produzido a 600°C, a partir de biomassa de madeira de nogueira, manteve a sua estabilidade térmica até os 410°C, quando começou uma perda de massa acentuada até os 600°C. O mesmo comportamento foi observado para o *biochar* produzido a partir do bambu. O *biochar* estudado por Salgado et al. (2018) e produzido a partir de um cepo de babassu (palmeira da região nordeste do Brasil), a 600°C, apresentou uma estabilidade térmica até 340°C, tendo uma perda de massa abrupta até os 620°C, sobrando apenas 10,3% da massa inicial.

3.2.5. Caracterização textural

A Tabela 3.8 apresenta os parâmetros texturais área específica aparente (A_{BET}) e volume de total de poros (V_m) do *biochar*. A A_{BET} e o V_m são os principais fatores para utilização dos *biochars* como adsorventes. A A_{BET} do *biochar* é relativamente pequena quando comparada com carvões ativados utilizados como adsorventes, que podem ter uma área superior a 800 m²/g, variando de acordo com a forma de ativação utilizada. Deste modo, o *biochar* apresentará uma capacidade de adsorção mais limitada (Tan et al., 2017).

Tabela 3.8. Parâmetros texturais do *biochar*.

<i>Biochar</i>	A_{BET} (m ² /g)	V_m (cm ³ /g)
Ecochar	53,4	0,04

A_{BET} : Área específica aparente; V_m : Volume total de poros

Lü et al. (2016) obtiveram bons resultados na utilização do *biochar* para reduzir a inibição do processo de DA por nitrogênio amoniacal. Estes autores utilizaram assim a capacidade de adsorção de um *biochar*, sem a necessidade de ativação, para a remoção de NH_4^+ . Porém, não foi dito no artigo destes autores qual a A_{BET} nem qual o volume total de poros do *biochar* utilizado. Li, et al. (2019) encontraram uma A_{BET} de 59,8 m²/g para o *biochar* produzido a partir de carolo de milho, a 600°C, valor próximo ao encontrado no presente estudo. Sun et al. (2014) obtiveram uma A_{BET} de 401 m²/g para o *biochar* produzido, a 600°C, a partir de biomassa de noqueira. Sunyoto et al. (2016) registraram um V_m de 0,01 cm³/g para o *biochar* de serradura de pinho, o qual é um valor também próximo ao encontrado neste trabalho.

3.2.6. Análise mineral

A Tabela 3.9 apresenta a análise mineral do *biochar* utilizado neste estudo. O principal elemento presente no carvão é o Si, seguindo-se os elementos Al, Fe, K e Mg. Este resultado está em linha com a composição mineral da biomassa de partida (eucalipto) analisada por Reis (2016). Tan et al. (2017) apresentaram a composição mineral de diferentes *biochars*, a qual varia em função da matéria-prima. Segundo estes autores, o *biochar* produzido a partir de madeira possui, como principais minerais, o Fe (29000 mg/kg bh) e o Mg (27000 mg/kg bh), seguidos do Na (10000 mg/kg bh) e Al (9800 mg/kg bh). Já o *biochar* produzido a partir de carolo de arroz apresentou como principal mineral o Mg (10400 mg/kg bh), seguido do Na (2900 mg/kg bh), Al (2300 mg/kg bh) e, por último, o Fe (1800 mg/kg bh).

Waqas et al. (2018) obtiveram, na análise mineral de *biochar* produzido a partir de uma mistura de folhas, capim, resíduos de plantas ornamentais e folhas de coqueiro, uma componente mineral de Al, Ca, Na, K, Si, Fe, Mg e Si (ordem decrescente de concentração, porém sem indicá-la). Fernandes et al. (2019) indicaram que o *biochar* proveniente do eucalipto (biomassa predominante no *biochar* utilizado no presente estudo) teve como principal mineral o Ca (3349 mg/kg bs) seguido do K (1944 mg/kg bs), Na (1882 mg/kg bs), Fe (1407 mg/kg bs), Mg (1279 mg/kg bs) e Al (367 mg/kg bs). Estas concentrações são diferentes das obtidas no presente estudo, porém os principais constituintes são os mesmos. O autor não reportou valores para o Si.

Tabela 3.9. Análise mineral do *biochar*.

Elemento químico	Concentração (mg/kg bs)
Si	75980
Fe	12421
Al	10085
K	5278
Mg	2928
P	1222
Mn	868
Na	192
Ni	17
Zn	52

bs: base seca

3.2.7. Ensaio de lixiviação

O ensaio foi realizado para que se pudesse analisar os elementos libertados pelo *biochar* em meio aquoso, que corresponde ao meio em que decorre, no presente estudo, o processo de DA. A Tabela 3.10 apresenta as concentrações dos elementos encontrados no lixiviado, de acordo com as granulometrias e as concentrações utilizadas no ensaio 1 deste trabalho. As concentrações de alguns elementos são apresentadas em mg/kg e também em mg/L para facilitar a comparação que é realizada seguidamente com legislação específica e com bibliografia. O pH da água utilizada foi de 5,5 e o lixiviado apresentou um pH variando entre 8,3 a 8,6.

Observa-se que o tamanho da partícula do carvão influencia a quantidade de elementos lixiviados para o meio, sendo que quanto menor é a dimensão da partícula, maior será a massa de elementos químicos lixiviados. Quanto menor é o tamanho da partícula, maior é a área superficial em contato com a solução lixiviante e, consequentemente, uma maior massa do *biochar* está exposta para interagir com o meio.

O principal elemento lixiviado para o meio foi o K, devido à sua concentração elevada no *biochar* e à sua elevada mobilidade em meio aquoso. Wambugu et al. (2019) também observaram que o K foi o elemento que mais surgiu no lixiviado de todos os tipos de *biochar* analisados no seu trabalho. Além disso, estes autores observaram também que os elementos traço (Fe, Ni e Zn) apresentaram uma concentração abaixo de 10 mg/kg bs. Um resultado semelhante foi registado no presente trabalho. Isto

indica uma reduzida mobilidade destes elementos a partir do *biochar* (Fe) e, eventualmente, uma concentração destes elementos neste material carbonáceo (Ni e Zn).

Tabela 3.10. Concentrações dos elementos no lixiviado do *biochar*.

Granulometria (μm)	< 250			500 -1000		
Concentração do <i>biochar</i> no ensaio de lixiviação (g/L)	5	10	15	5	10	15
Al (mg/kg bs)	75,9	41,0	30,3	25,5	14,9	15,1
As (mg/kg bs)	<0,9	<0,4	<0,3	<0,9	<0,4	<0,3
Cd (mg/kg bs)	<0,4	<0,2	<0,1	<0,4	<0,2	<0,1
Cr (mg/kg bs)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cu (mg/kg bs)	<3,6	<1,8	<1,2	<3,6	<1,8	<1,2
Fe (mg/kg bs)	3,6	2,9	3,2	3,1	1,8	9,9
Hg (mg/kg bs)	<1,4	<0,7	<0,5	<1,4	<0,7	<0,5
K (mg/kg bs)	1503	1632	1616	883	856	915
Na (mg/kg bs)	24,7	26,7	27,3	14	15,7	16,9
Ni (mg/kg bs)	<2,2	<1,1	<0,7	<2,2	<1,1	<0,7
P (mg/kg bs)	40,1	38,5	37,0	21,8	18,2	18,3
Pb (mg/kg bs)	<1,5	<0,8	<0,5	<1,5	<0,8	<0,5
Si (mg/kg bs)	180	135	100	116	92	61
Zn (mg/kg bs)	9,9	5	3,4	9,9	4,9	3,3

bs: base seca

Verifica-se que quando se aumentou a concentração de *biochar*, diminuiu a concentração do elemento lixiviado. Isto sugere que, muito provavelmente, ocorreu uma limitação difusional imposta pelo volume de água utilizado. Isto é, o volume de água utilizado tinha uma capacidade máxima de lixiviação e solubilização dos elementos químicos. Quando ocorreu a saturação do líquido, a mobilidade dos elementos químicos do *biochar* para o líquido cessou. Uma vez que o cálculo da concentração,

expressa em mg/kg, depende da massa de *biochar* usada no ensaio de lixiviação (kg) e considerando que o aumento da massa de *biochar* de 5 até 15 g/L não foi acompanhado por um aumento, na mesma ordem de grandeza, da massa de elementos químicos lixiviados (mg) mas, sim, por um aumento numa ordem de grandeza inferior devido às limitações difusionais, o cálculo da concentração apresenta um aumento maior no denominador do que no numerador, causando uma diminuição da concentração dos elementos químicos com o aumento da concentração de *biochar*.

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), existe um limite máximo na concentração de metais pesados como contaminantes nos alimentos. Os metais pesados referidos pela OMS são mercúrio, chumbo e cádmio e nenhum destes está presente no lixiviado. Segundo o Decreto-Lei nº 103/2015, existem níveis máximos para certos metais pesados (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) nos fertilizantes com componentes orgânicos. De todos os metais apresentados, o único que está presente no lixiviado é o Zn, porém com concentrações abaixo do limite definido naquele Decreto-Lei (200 mg/kg). Deste modo, é possível afirmar que o *biochar* não prejudica a utilização do digerido como possível fertilizante, em termos de limites normativos para metais pesados. Diversos países têm normas que limitam a concentração de metais pesados que podem ser lançados numa massa de água.

Como se referiu na introdução deste trabalho, a DA é condicionada, entre outros fatores, pela disponibilidade de macro e micronutrientes. O lixiviado apresentou P, embora em concentrações reduzidas. Contudo, como este é um dos macronutrientes necessários à DA, o *biochar* pode contribuir para se alcançar a razão ótima C:N:P:S de 500-1000:15-20:5:3, referida por Deublein & Steinhauser (2010) para o processo de DA. Em relação aos micronutrientes, o Fe é o principal elemento presente no lixiviado que pode beneficiar a DA, visto que ele se encontra presente em diversas enzimas necessárias ao processo, sendo é importante para as bactérias sintróficas (Moestedt et al., 2016).

Contudo, um lixiviado também pode apresentar elementos potencialmente inibidores da DA. Dos elementos indicados na Tabela 3.10, os elementos Na, K e Zn foram identificados como apresentando potencial inibidor. Porém, todos apresentaram concentrações muito inferiores aos limites de inibição (Na: 3500 mg/L, K: 2500 mg/L e Zn: 1 mg/L), sendo as concentrações máximas obtidas as seguintes: Na – 0,41 mg/L; K – 24,24 mg/L e Zn – 0,05 mg/L (atentar que os valores estão em mg/L e não em mg/kg tal como se apresenta na Tabela 3.10). Pode-se afirmar, então, que o *biochar* não deverá ser promotor da inibição do processo de DA por lixiviação de elementos com potencial tóxico.

3.3. Ensaios de DA

3.3.1. Ensaio 1

3.3.1.1. Análise quantitativa e qualitativa do biogás

A Figura 3.3 apresenta a produção acumulada específica de biogás, para as diferentes condições experimentais testadas no Ensaio 1.

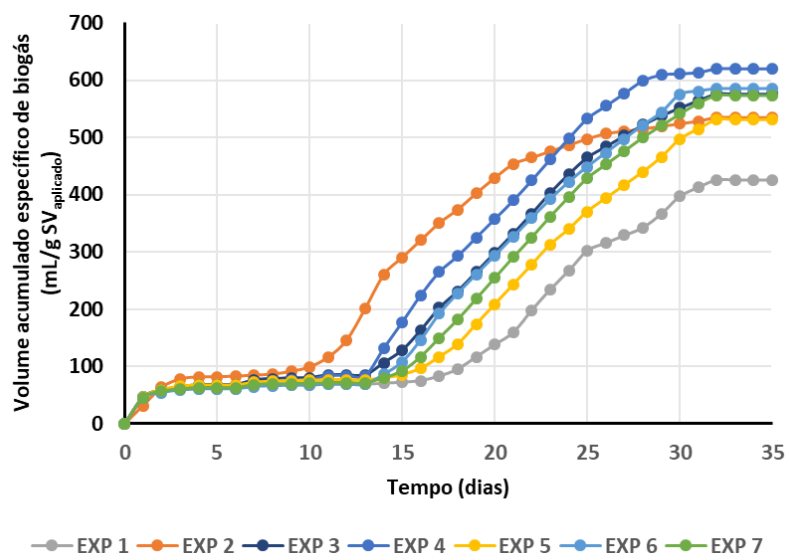


Figura 3.3. Volume acumulado específico de biogás para as diferentes condições experimentais testadas no Ensaio 1 (EXP 1: controle; EXP 2: <250 μm e 5 g/L; EXP 3: <250 μm e 10 g/L; EXP 4: <250 μm e 15 g/L; EXP 5: 500-1000 μm e 5 g/L; EXP 6: 500-1000 μm e 10 g/L; EXP 7: 500-1000 μm e 15 g/L).

A condição experimental 2 (concentração de 5 g/L e tamanho de partícula <250 μm) teve que ser refeito devido a uma fuga de gás constatada na primeira análise. Devido a variabilidade das amostras de substrato orgânico e inóculo colhidas, o substrato utilizado e o inóculo foram diferentes, com uma carga maior de sólidos em ambos. Assim, foi possível observar-se que o arranque do reator ocorreu antes dos demais, o que pode estar relacionado com uma maior comunidade bacteriana no inóculo de partida e uma adaptação mais rápida dos microrganismos ao meio. Porém, o comportamento na produção de biogás ocorreu de forma esperada, tendo apresentado uma produção igual à da condição experimental 5, com a mesma concentração de carvão e granulometria maior (concentração de 5 g/L e tamanho de 500-1000 μm).

Uma clara *lag phase* de mais de 10 dias pode ser observada em todas as condições experimentais, devido à reduzida atividade do inóculo no início do processo, a necessidade de crescimento do consórcio microbiano e sua adaptação ao meio. Contudo, os biorreatores que receberam o *biochar* (condições experimentais 2 a 7) tiveram a menor *lag phase* (entre 14 e 15 dias) e o biorreator de controle (condição experimental 1) a maior, de 18 dias. Isto também foi observado por Cai et al. (2016), que trabalharam com a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos em condições mesófilas, porém com uma *lag phase* de mais de 25 dias. Luo et al. (2015) registou, de igual modo, uma diminuição na *lag phase* dos biorreatores em que foi adicionado *biochar*, variando de menos 16,5% até menos 30,3% do que o biorreator de controle, dependendo da concentração de glucose no substrato. Ko et al. (2018), que utilizou carvão ativado (CA), observou uma *lag phase* de 8 dias no biorreator que recebeu o CA e de 12 dias no de controle. As variações apresentadas entre as diferentes referências bibliográficas podem ser explicadas pelas diferenças nas concentrações iniciais de sólidos no substrato e inóculo, do tipo de inóculo e do tipo e características dos materiais de carbono (*biochars* ou CAs).

O biorreator que apresentou a menor *lag phase* (condição experimental 4) (22,2% menor do que no biorreator de controle) foi o que recebeu a maior concentração de *biochar* (15 g/L), com a menor

granulometria ($<250\ \mu\text{m}$). A menor *lag phase* refletiu-se no final do processo de DA, uma vez que este biorreator encerrou o processo antes dos demais. O término antecipado do processo de DA nos biorreatores que receberam *biochar* também foi observado por Cai et al. (2016) e Ko et al. (2018). Os primeiros trabalharam com *biochar* de árvores de fruto, em condições mesófilas, enquanto os segundos trabalharam com carvão ativado, também em condições mesófilas. Luo et al. (2015) testaram três diferentes granulometrias ($75\text{-}150\ \mu\text{m}$, $0,5\text{-}1\ \text{mm}$ e $2\text{-}5\ \text{mm}$) de um *biochar* de árvores de fruto, produzido por pirólise a 800°C . Estes autores obtiveram, para o tamanho de partícula ($75\text{-}150\ \mu\text{m}$), uma *lag phase* com uma redução de 18,8% comparativamente ao biorreator com o maior tamanho de partícula ($2\text{-}5\ \text{mm}$). Já o biorreator com o tamanho médio de partículas apresentou a mesma *lag phase* do biorreator contendo o *biochar* com a menor granulometria. A menor *lag phase* registada com a adição de *biochars* pode ser explicada a partir da imobilização dos microrganismos no *biochar*, facilitando o seu crescimento e promovendo, também, a DIET. Tendencialmente, a degradação dos ácidos orgânicos voláteis ocorre de forma mais rápida (Ko et al., 2018).

A Figura 3.3 indica também que os biorreatores que receberam *biochar* tiveram uma maior produção de biogás do que o biorreator de controlo (condição experimental 1). O biorreator com a maior concentração ($15\ \text{g/L}$) e menor granulometria ($<250\ \mu\text{m}$) (condição experimental 4) foi o que obteve o melhor resultado, tendo produzido $620\ \text{mL/g SV}$ de biogás e apresentando, no final do processo, um aumento de 31,3% de biogás comparativamente ao biorreator de controlo (condição experimental 1).

Cai et al. (2016) e Ko et al. (2018) também observaram o mesmo comportamento nos seus estudos. Cai et al. (2016) verificou que o biorreator que recebeu *biochar* em maior concentração ($10\ \text{g/L}$) produziu 10% a mais de biogás do que o biorreator de controlo, para uma razão I/S igual ao do presente trabalho. Ko et al. (2018) verificaram um aumento na produção de biogás, no final do processo, de 13%. Já Mumme et al. (2014) não registaram qualquer ganho na produção de biogás para os biorreatores que receberam *biochar* produzidos por pirólise. Deve ter-se em conta que o aumento da concentração de *biochar* adicionada à DA pode também resultar em uma inibição do processo, conforme verificado por Li et al. (2019), em que o biorreator que recebeu a maior concentração ($10\ \text{mg/L}$) de *biochar* (obtido por oxidação com manganésio) apresentou um resultado inferior ao do biorreator de controlo.

Os biorreatores que atingiram a máxima taxa diária de produção de biogás foram os que receberam o *biochar* (condições experimentais de 2 a 7), sendo que o biorreator de maior concentração de *biochar* (condição experimental 4) foi o que atingiu a taxa de produção de biogás mais elevada ($44\ \text{mL/g SV.dia}$, calculada pelo modelo matemático de Gompertz), conduzindo mais rapidamente ao fim da digestão. O biorreator de controlo apresentou uma taxa de $28\ \text{mL/g SV.dia}$ (modelo matemático de Gompertz), ou seja, 36% inferior ao biorreator da condição experimental 4. Segundo Fagbohunbe et al. (2017), este comportamento pode ser explicado pela imobilização do consórcio microbiano, já que aproxima as bactérias sintróficas e metanogénicas. De acordo com os mesmos autores, distâncias inferiores a $1\ \mu\text{m}$ são essenciais para a oxidação dos AOVs e produção de H_2 , através da DIET.

Na Figura 3.3 também se observa que a condição experimental 3 produziu, no final do processo, um acréscimo de 5,7% de biogás do que a condição experimental de granulometria maior ($500\text{-}1000\ \mu\text{m}$) e mesma concentração de *biochar* ($10\ \text{mg/L}$) (condição experimental 6). Quando se compara os

biorreatores com menor concentração de *biochar* (10 g/L) e diferentes granulometrias (condições experimentais 3 e 6), não se registou nenhum ganho em relação à produção de biogás, sendo que os dois produziram menos 7% de biogás do que a condição experimental 4. O mesmo ocorreu com as condições experimentais que receberam a menor concentração de *biochar* (5 g/L) (condições experimentais 2 e 5) que tiveram a mesma produção no final do processo, com um decréscimo de 14% comparativamente à condição experimental 4 (melhor resultado). Isto sugere que a menor granulometria tem um impacto mais positivo quando se usam maiores concentrações de *biochar*.

Luo et al. (2015) avaliaram três diferentes tamanhos de partículas (75-150 µm, 0,5-1 mm e 2-5 mm) de *biochar* e obtiveram resultados em linha com o presente trabalho. No biorreator que recebeu a menor granulometria foi registado um acréscimo de 12,6% na produção de biogás, no final do processo, comparativamente aos biorreatores com maior tamanho de partícula. Lü et al. (2016) avaliaram os mesmos tamanhos de partículas Luo et al. (2015), num meio fortemente inibido por nitrogénio amoniacal (7 g N/L). Neste estudo, o *biochar* com o maior tamanho de partícula foi o que teve a menor *lag phase* e a maior taxa diária de produção de metano, seguido do *biochar* com o tamanho de partícula médio e, por fim, o de menor granulometria. Este resultado pode ter sido influenciado pela adsorção do nitrogénio amoniacal pelo *biochar*, sendo necessários mais estudos para se avaliar o desempenho do *biochar* em relação a este ião.

3.3.1.2. Composição do biogás

A Figura 3.4 apresenta a composição do biogás, quando a taxa de produção diária se tornou estável. É possível observar que o ganho, quanto à concentração de metano (CH₄), foi de 4,1% quando se compara a condição experimental 4 (melhor resultado em termos de volume produzido) com o controlo (condição experimental 1). Este resultado não é muito expressivo, uma vez que existem variações diárias na concentração de metano.

Sinervo (2017) encontrou uma composição média de metano no biogás de 61,5% v/v para os biorreatores que receberam *biochar* (produzido por pirólise de salgueiro, a uma temperatura de 320°C) e 63,4% v/v para o biorreator de controlo, não tendo obtido, assim, nenhum benefício na utilização do carvão para aumentar a percentagem de metano no biogás. Mumme et al. (2014) observaram que o reator que recebeu *biochar*, produzido a partir de pirólise de uma mistura de lama de papel e casca de trigo, a 500°C, teve uma quantidade de metano 5% inferior ao biorreator de controlo, indicando que não ocorreu um efeito claro na composição do biogás com o uso do carvão.

Ko et al. (2018) encontraram uma percentagem de metano entre 65-68% v/v para o biorreator que recebeu um carvão ativado, sendo um resultado abaixo do encontrado por este estudo e pode ser explicado pela composição do substrato utilizado, além dos microrganismos presentes na lama anaeróbia utilizada para inocular os biorreatores. Estes autores não observaram também grandes diferenças na composição de metano no biogás em relação ao biorreator de controlo. Em sentido contrário, Shen et al. (2016) observaram que a composição de metano era maior nos biorreatores que

receberam o *biochar*, na ordem de 90% v/v, enquanto o reator de controlo o conteúdo de CH₄ ficou na ordem de 80% v/v.

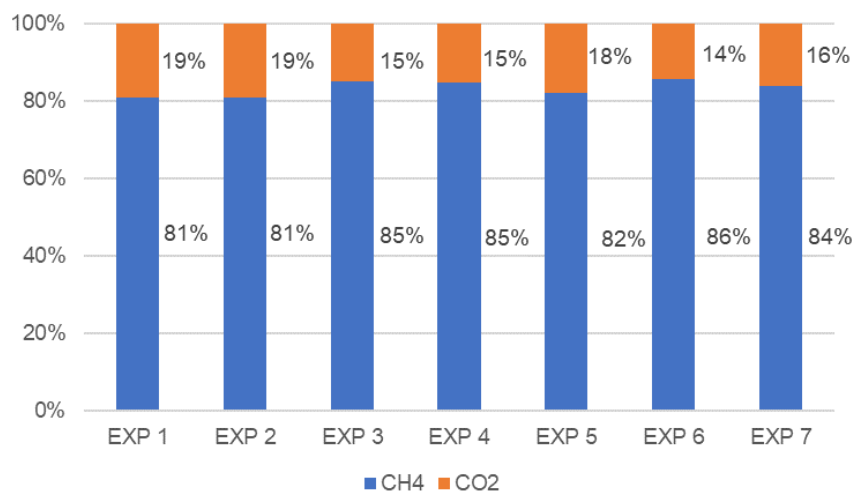


Figura 3.4. Composição do biogás (valores expressos em % v/v).

3.3.1.3. Eficiências de remoção de ST, SV, CQOt e CQOs

A Tabela 3.11 apresenta os valores de ST, SV, CQOt e CQOs das misturas, no início e no final do processo, em cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.

Todos os biorreatores receberam a mesma quantidade do mesmo substrato e, por isso, não há variação em relação aos parâmetros na mistura inicial, com exceção dos SV pois estes são afetados pelos SV presentes no *biochar* adicionado aos biorreatores.

Em relação aos ST e SV observa-se que o biorreator de controlo (condição experimental 1) foi o que apresentou as menores concentrações no digerido, seguido do biorreator que recebeu a menor concentração de *biochar* (condição experimental 5). O biorreator que recebeu a maior concentração de *biochar* e menor tamanho de partícula (condição experimental 4) foi o que apresentou os maiores teores de ST e SV no digerido, no final do processo. Esta diferença pode indicar um maior desenvolvimento da comunidade microbiana nos reatores que receberam o *biochar*, influenciando, assim, a quantidade de sólidos no final do processo.

Diversos autores identificaram um maior desenvolvimento da comunidade de microrganismos em reatores que receberam tanto *biochar* quanto carvão ativado (Ko et al., 2018; Luo et al., 2015; Mumme et al., 2014). Sinervo (2017) também obteve maiores quantidades de sólidos nos biorreatores que receberam o *biochar*, porém não verificou degradação dos sólidos entre o substrato e o final do processo de DA, o que parece estranho, uma vez que houve produção de biogás. Outro ponto importante a ser abordado é que, no caso do autor supracitado, os biorreatores que receberam *biochar* produziram menos biogás do que o biorreator de controlo e, por isso, era de se esperar que as concentrações de sólidos destes biorreatores fossem maiores no final do processo.

Tabela 3.11. Caracterização das misturas iniciais e do digerido no final do processo de DA, em cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.

Ensaio	Digerido após a conclusão do processo de DA			
	ST	SV	CQOt	CQOs
	(g/L)	(g/L)	(g O ₂ /L)	(g O ₂ /L)
EXP 1	20,5 ± 0,2	10,8 ± 0,1	18,0 ± 0,0	10,5 ± 0,7
EXP 3	26,4 ± 0,5	13,9 ± 0,1	14 ± 0,0	7,5 ± 0,7
EXP 4	23,7 ± 0,4	14,3 ± 0,3	14,5 ± 0,7	7,5 ± 0,7
EXP 5	20,7 ± 0,5	10,9 ± 0,2	15,5 ± 0,7	8,0 ± 0,0
EXP 6	23,6 ± 1,2	13,4 ± 1,2	15,0 ± 0,7	8,0 ± 0,0
EXP 7	23,3 ± 0,5	13,4 ± 0,2	14,5 ± 0,7	8,0 ± 0,7

Analisando-se a mistura no final do processo de DA, o bioreator de controlo (condição experimental 1) foi o que apresentou o maior valor para a CQOt, seguido pelo bioreator da condição experimental 5, que foi o que recebeu a menor concentração de *biochar* e maior dimensão de partícula. As condições experimentais 3, 4, 6 e 7 apresentaram valores semelhantes para o CQOt. Os valores estão de acordo com o esperado, já que houve uma maior produção de biogás nos biorretores que receberam o carvão e, desta forma, maior degradação do substrato.

A CQOs apresentou a maior concentração no controlo (condição experimental 1) seguido da condição em que se testou a menor concentração de *biochar* e a maior granulometria (condição experimental 5, 6 e 7). Os biorretores das condições experimentais 3, 4 e 7 foram os que apresentaram a menor concentração da CQOs, sendo seguidos pelas condições experimentais 5 e 6. Estes valores também estão em linha com o esperado, uma vez que houve maior produção de biogás nos biorretores que receberam o *biochar*.

A Figura 3.5 apresenta os valores das eficiências de remoção de SV, CQOt e CQOs.

Verifica-se que os biorretores de controlo e que receberam a menor concentração de *biochar* foram os que obtiveram a maior eficiência de remoção em relação aos SV, seguidos das condições experimentais 6 e 7, que receberam o maior tamanho de partícula do carvão e, muito próximo deles, as condições experimentais 3 e 4, com menor partícula e 10 g/L e 15 g/L de concentração de *biochar*, respetivamente.

Observa-se que, contrariando o que era esperado, os biorretores que tiveram a menor produção de biogás (condições experimentais 1 e 5) foram os que tiveram a melhor *performance* na remoção de SV. Este fato pode indicar um maior desenvolvimento da comunidade microbiana, nos biorretores que

receberam as maiores concentrações de *biochar*, o que terá afetado a quantidade de SV no final do ensaio de DA. Por isto, para se fazer a análise de eficiência de remoção torna-se necessário, também, calcular a eficiência de remoção da CQOt e CQOs.

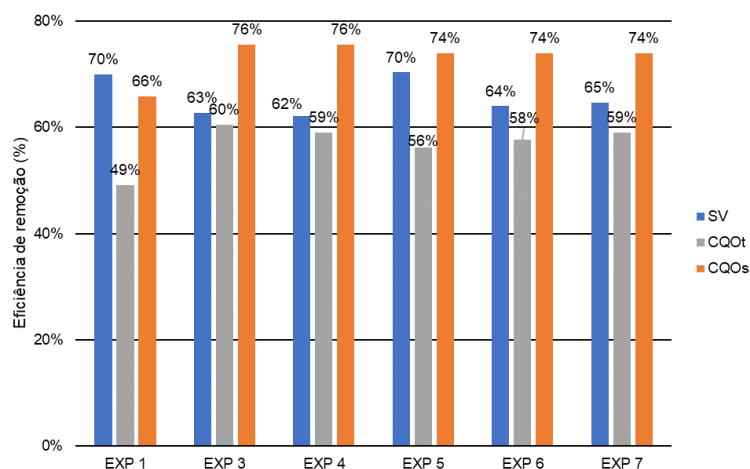


Figura 3.5. Eficiência de remoção de SV, CQOt e CQOs nas diferentes condições experimentais do Ensaio 1.

É possível verificar que em relação à CQOt e CQOs os biorreatores que receberam o *biochar* tiveram os melhores resultados. Isto pode explicar também a maior produção de biogás nestes biorreatores, já que os microrganismos podem ter utilizado moléculas solúveis no meio que não estão refletidas nos SV para produzir biogás, mas são contabilizadas na CQOs.

Mumme et al. (2014) identificou aumento na microflora em biorreatores que receberam *biochar* produzido por pirólise em baixas concentrações de nitrogénio amoniacal, o que pode justificar a maior degradação da matéria orgânica observada nos biorreatores que receberam *biochar*. Segundo Martins et al. (2018), a adição de materiais condutivos (como o *biochar*), à DA, apresenta uma elevada taxa de remoção da CQO em processos de contínuos, sendo esta também uma evidência do presente trabalho com biorreatores em descontínuo.

Não foram encontrados estudos que apontassem a eficiência de remoção de SV para reatores trabalhando com *biochar*. Oliveira (2009) não estudou o efeito do *biochar*, mas encontrou, nos seus ensaios em descontínuo, uma eficiência de remoção de SV na ordem de 56%, valor menor do que o que foi obtido em todas as condições experimentais do presente trabalho (inclusive o biorreator de controlo sem *biochar*). Porém, aquele autor utilizou como substrato a *Cynara cardunculus* L., que é uma herbácea com estrutura hemocelulósica de mais difícil degradação do que o substrato utilizado no presente estudo. Wambugu et al. (2019), utilizando um ensaio em contínuo, encontraram uma eficiência de remoção de CQOs maior no biorreator que recebeu o *biochar* (65%-75%) do que no biorreator de controlo (33%-59%).

De acordo com Martins et al. (2018), algumas coculturas de arqueobactérias metanogénicas (*Geobacter metallireducens* com *Methanosarcina barkeri*) não são capazes de utilizar o etanol para produzir metano, a não ser através de um material condutivo. Estas culturas metanogénicas foram capazes de utilizar até 86% dos eletrões libertados da oxidação do etanol para produzir o metano. Sem um meio condutor, elas não foram capazes de produzir nenhum metano. Isto pode também explicar a

maior remoção de CQOs nos biorreatores que receberam o *biochar* e a baixa influência dos possíveis nutrientes libertados no meio.

Em resumo, foi possível observar que os biorreatores que receberam o *biochar* apresentaram uma maior capacidade de remoção do CQOs relativamente à condição experimental de controlo. O contrário foi observado na remoção dos SV (o biorreator de controlo apresentou uma maior remoção do que os biorreatores com *biochar*), o que indica um possível aumento da comunidade bacteriana nas condições experimentais que receberam o *biochar* afetando, assim, a quantidade de SV na mistura final.

3.3.1.4. Teor de nitrogénio e pH

A Tabela 3.12 apresenta os valores de N-K, N-NH₄⁺, N-Org e pH da mistura inicial de cada biorreator e do digerido no final do processo de DA, para cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.

Em todos os biorreatores houve um pequeno decréscimo na concentração de nitrogénio Kjeldahl e um pequeno aumento no amoniacal, sugerindo que houve transformação de nitrogénio orgânico em nitrogénio amoniacal. Não é possível fazer uma avaliação quanto a utilização do *biochar* para adsorção do nitrogénio amoniacal, já que o mesmo comportamento foi observado em todos biorreatores, inclusive no que não recebeu o *biochar*. Para se fazer a avaliação quanto a capacidade de adsorção do nitrogénio amoniacal, para evitar a inibição da DA, seria preciso utilizar-se concentrações mais elevadas de *biochar*. Mumme et al. (2014) indicaram uma capacidade limitada do *biochar* pirolítico na absorção de N-NH₄⁺, ocorrendo apenas em concentrações baixas deste ião e concentrações elevadas de *biochar*, o que pode ser justificado pela baixa área superficial e reduzido volume de microporos que caracterizam os *biochars*.

Não foi realizada a análise de AOVs totais no digerido, porém é possível observar-se que o pH teve um aumento em todos os ensaios, desde valores próximos da neutralidade até valores ligeiramente alcalinos, o que sugere que não houve acumulação de AOVs nos biorreatores. Não é possível fazer-se uma avaliação quanto a capacidade de tamponamento dos biorreatores com a utilização do *biochar*, já que em todas as condições experimentais houve um aumento do pH no final do processo, mesmo no ensaio sem *biochar* (condição experimental 1). Para isto seria necessária uma carga maior de substrato com um pH mais ácido.

3.3.1.5. Rendimento da produção de biogás

A Figura 3.6 mostra os rendimentos da produção de biogás.

Observa-se que o biorreator que possuía a maior concentração de *biochar* (15 g/L) e o menor tamanho de partícula (< 250 µm) (condição experimental 4) foi o que teve a maior produção de biogás relativamente à carga de SV da mistura I/S aplicada nos biorreatores. O reator de controlo (condição experimental 1) foi o que teve o pior rendimento, uma vez que foi o que produziu a menor quantidade de biogás.

Não foram encontrados trabalhos que discutissem os rendimentos de produção de biogás com a utilização de biorreatores com *biochars*. Apenas foram encontrados trabalhos com discussões sobre a produção de metano, por isso, esta análise será feita mais adiante no presente trabalho.

Tabela 3.12. Valores de N-K, N- NH_4^+ , N-Org e pH na mistura inicial e no digerido obtido no final do processo de DA, para cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.

Digerido após a conclusão do processo de DA				
Ensaio	N-K (g N/L)	N- NH_4^+ (g N/L)	N-Org (g N/L)	pH
EXP 1	3,8	2,9	0,9	8,60
EXP 3	3,7	2,9	0,8	8,70
EXP 4	3,7	2,9	0,8	8,10
EXP 5	3,6	2,8	0,8	8,70
EXP 6	3,8	3,1	0,7	8,30
EXP 7	3,7	3,0	0,7	8,10

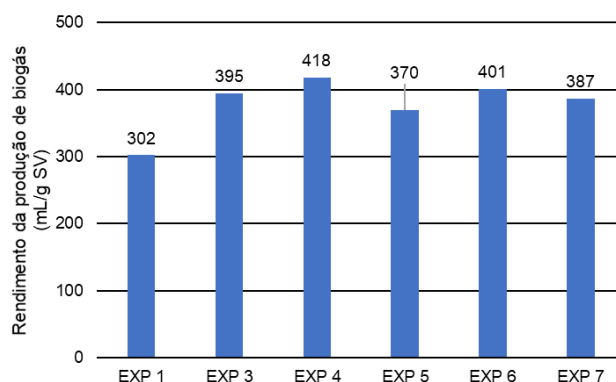


Figura 3.6. Rendimento da produção de biogás, em cada uma das condições experimentais do Ensaio 1.

3.3.2. Ensaio 2

3.3.2.1. Análise quantitativa e qualitativa do metano

A Figura 3.7 apresenta os gráficos de produção de CH_4 para os cinco ciclos de alimentação realizados no Ensaio 2 (Ciclos C1 a C5), nas condições experimentais 1 (controlo) e 2 (com *biochar*).

A Figura 3.7(Ciclo 1) apresenta o primeiro ciclo do ensaio, sendo possível observar que o biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) teve uma menor *lag phase* (9 dias) do que o biorreator

de controlo (*lag phase* de 11 dias), isto é, apresentou uma redução de 18,1%. A diferença na *lag phase* foi inferior à registada no Ensaio 1. Esta diferença pode estar relacionada com o inóculo utilizado, já que no Ensaio 2 ele possuía mais sólidos do que no Ensaio 1, apresentando-se o consórcio microbiano mais desenvolvido neste segundo ensaio.

Em relação à produção acumulada de metano observa-se também que a diferença entre os biorreatores do ciclo 1 foi menor do que o observado no Ensaio 1. O biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) teve uma produção 6% superior de metano do que o biorreator de controlo (condição experimental 1). Esta produção foi consideravelmente menor do que a registada no Ensaio 1 (31% a mais do que o biorreator de controlo). Esta diferença pode ser explicada pelo maior desenvolvimento dos microrganismos no inóculo utilizado no Ensaio 2, fazendo com que mais sólidos fossem degradados, bem como pela variabilidade que se observa num processo de DA. Jang et al. (2018) observaram um acréscimo entre 24% e 35% na produção de metano no final do processo de DA para temperaturas mesófilas (mesma gama de temperatura utilizada no presente trabalho).

O ensaio com *biochar* (condição experimental 2) teve, também, uma maior produção diária de metano, levando ao final do processo três dias antes do biorreator de controlo. O biorreator com *biochar* teve uma razão máxima de 14 mL/g SV.dia (calculada pelo modelo matemático de Gompertz), enquanto que o biorreator de controlo apresentou uma produção máxima de 13 mL/g SV.dia, ou seja, 17% menor que a condição experimental 2 (com *biochar*). Esta maior taxa foi também verificada por Cai et al. (2016), Ko et al. (2018) e Luo et al. (2015), os quais registaram incrementos entre 5% e 130% da taxa de produção de metano nos biorreatores com *biochar* comparativamente aos biorreatores de controlo. Isto sugere que a adição de *biochar* pode acelerar a formação e a degradação da matéria orgânica presente nos substratos originais submetidos a DA.

A Figura 3.7(Ciclo 2) mostra a produção acumulada do metano no segundo ciclo de alimentação. Verifica-se que o arranque ocorre logo no primeiro dia, o que provavelmente se deve ao facto do consórcio bacteriano já estar desenvolvido e adaptado ao substrato orgânico. Também é possível observar-se que o biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) apresentou uma maior razão diária de produção de metano fazendo com que o processo de DA finalizasse mais rapidamente do que no biorreator de controlo (condição experimental 1).

Em alguns pontos da curva de produção de metano, a razão diária de produção na condição experimental 2 (com *biochar*) foi 110% maior do que no biorreator de controlo (experimento 1) (21 mL/g SV.dia com *biochar* e 10 mL/g SV.dia sem *biochar*). A produção acumulada de metano, no final do processo, não foi muito maior do que no Ciclo 1, mas a condição experimental 2 (com *biochar*) apresentou um aumento de 8% relativamente à condição experimental 1 (controlo). Para uma razão I/S (2 v/v) igual à que foi utilizada no presente trabalho, Cai et al. (2016) obtiveram uma razão de produção diária de metano, no biorreator que recebeu o *biochar*, 100% superior à do biorreator de controlo. Isto sugere que o *biochar* é capaz de imobilizar as bactérias, fazendo com que proliferem mais rapidamente, aumentando o consórcio de microrganismos e acelerando, assim, a degradação do substrato.

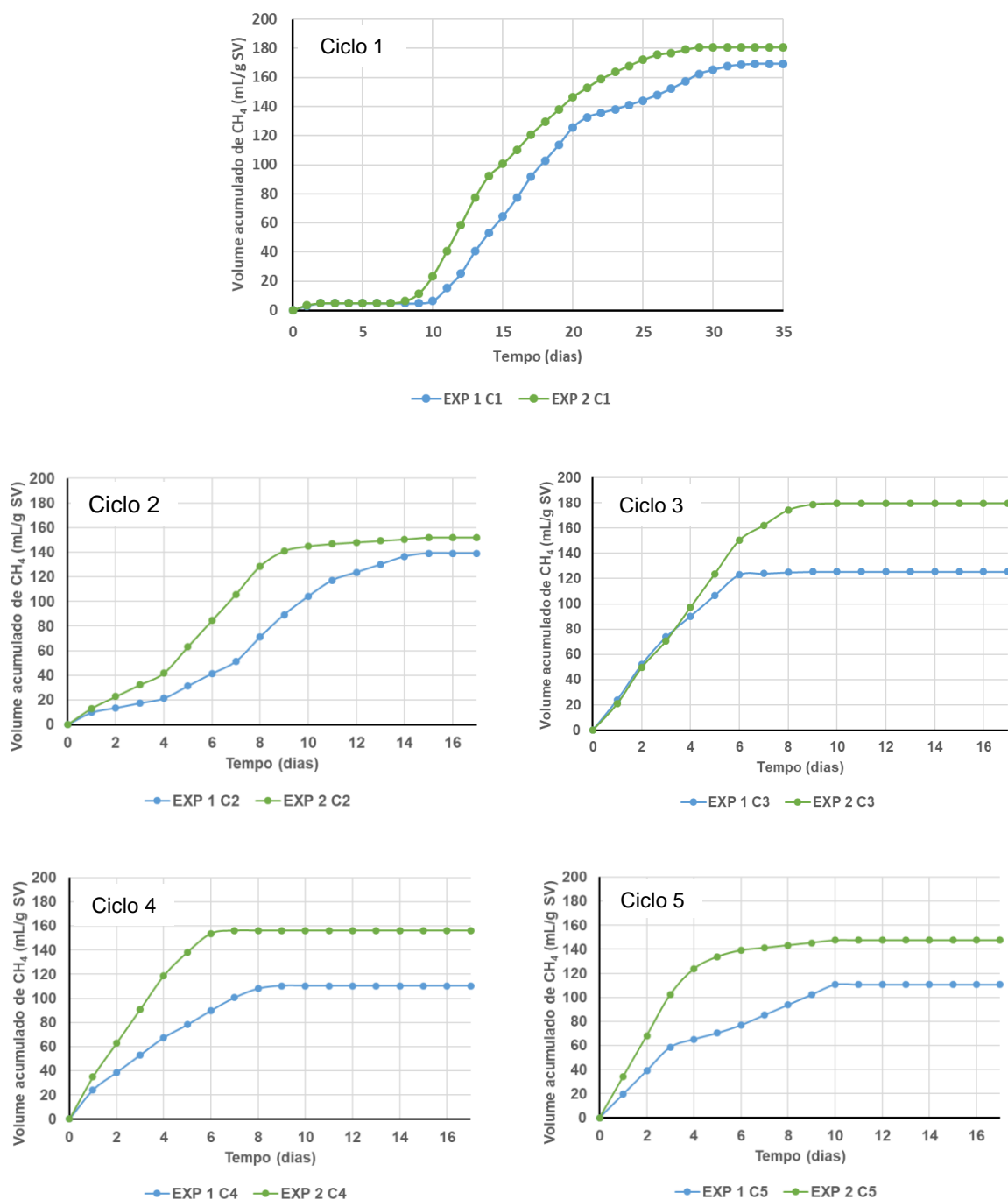


Figura 3.7. Produção acumulada de CH₄ nos cinco ciclos de alimentação do Ensaio 2, nas condições experimentais 1 e 2.

A Figura 3.7(Ciclo 3) apresenta os resultados do terceiro ciclo de alimentação. Verifica-se que o arranque neste ciclo ocorreu de forma igual nos dois biorreatores. Este facto pode ser explicado pela mudança do substrato para um com maior concentração de sólidos. Também se nota que, mais uma vez, a produção acumulada de metano, no final do processo, foi maior na condição experimental em que se utilizou o *biochar*, com um acréscimo de 30% em relação ao ensaio de controlo.

As Figuras 3.7(Ciclo 4) e Figura 3.7(Ciclo 5) mostram os resultados dos ciclos de alimentação 4 e 5, respetivamente. Verifica-se que, em ambos os ciclos de alimentação, o biorreator com *biochar*

(condição experimental 2) teve uma maior razão de produção diária de metano (34 mL/g SV.dia) do que o biorreator de controlo (condição experimental 1) (20 mL/g SV.dia). O substrato utilizado foi igual ao do ciclo 3 e, por isso, sugere que os microrganismos já estão adaptados ao substrato orgânico e são capazes de produzir e degradar mais rapidamente os compostos orgânicos, seja porque a população de microrganismos aumentou, seja porque o meio proporcionou uma maior velocidade da DIET devido ao meio condutor (*biochar*). Nota-se também que o aumento da produção final de metano, nos ciclos de alimentação 4 e 5, foi de 30% e 25%, respetivamente, relativamente ao controlo. Este fato indica, juntamente com o ciclo 3, que quando se aumenta a concentração de sólidos no substrato, maior será a capacidade de degradação destes pela comunidade bacteriana presente nos biorreatores que contêm o *biochar* (condição experimental 2). Já o consórcio microbiano do biorreator de controlo não foi capaz de aumentar a degradação dos sólidos na mesma proporção.

A Figura 3.8 apresenta a curva teórica consolidada de produção de metano de todos os ciclos, considerando que a alimentação seria realizada quando a produção de metano diminuísse para um valor inferior a 20 mL, em dois dias consecutivos. As setas indicam os dias da alimentação.

Ao final do 5º ciclo, o biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) teve uma produção de 799 mL/g SV, enquanto que o biorreator de controlo (condição experimental 1) produziu 651 mL/g SV, isto é, um decréscimo de 18,6% relativamente ao biorreator com *biochar*. Adicionalmente, a condição experimental 2 (com *biochar*) terminou o ciclo 5 com uma antecedência de 9 dias relativamente à condição experimental 1 (controlo). Conclui-se, assim, que o *biochar* tem benefícios claros a longo prazo, aumentando a eficiência da DA. O *biochar* parece contribuir para que o consórcio microbiano se desenvolva mais e seja capaz de degradar uma maior quantidade de matéria orgânica. Observa-se também que o *biochar* não se degrada ao longo do tempo, mantendo sua capacidade de aumentar a eficiência na degradação do substrato. Não foram encontrados outros estudos da utilização do *biochar* no longo prazo, não sendo possível fazer qualquer comparação com a bibliografia.

3.3.2.2. Eficiências de remoção de SV e CQOs

As Figuras 3.9 e 3.10 mostram os resultados de eficiência de remoção de SV e CQOs, respetivamente, para todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2. É possível observar que, em todos os ciclos de alimentação, ocorreram maiores eficiências de remoção de SV no biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2), porém com uma diferença pequena entre eles devido ao efeito do aumento de sólidos pela adição de *biochar*. No que concerne à eficiência de remoção em relação ao CQOs, vê-se que a diferença aumenta consideravelmente entre a ausência e a presença de *biochar*, o que indica que este material carbonáceo auxilia na degradação de moléculas que estão solúveis e que não são refletidas na determinação dos SV. O aumento do consórcio microbiano e a DIET podem ser os responsáveis pelos melhores resultados na presença do *biochar*.

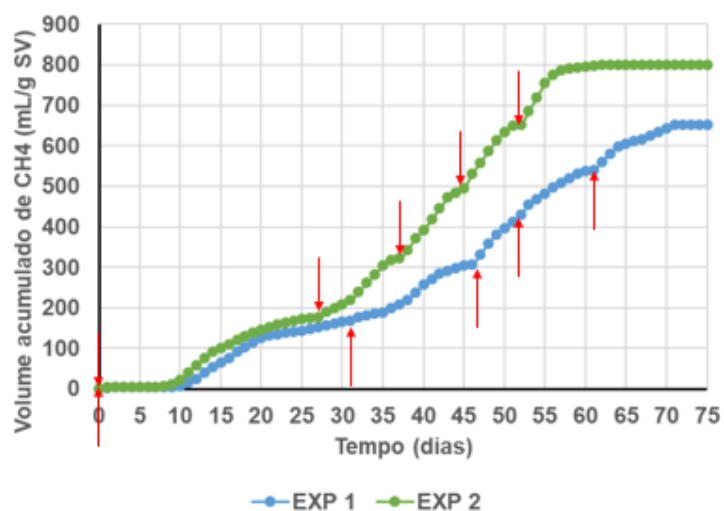


Figura 3.8. Produção acumulada teórica de metano, consolidada para 5 ciclos de alimentação sucessivos (as setas indicam cada um dos momentos de alimentação, em cada ciclo).

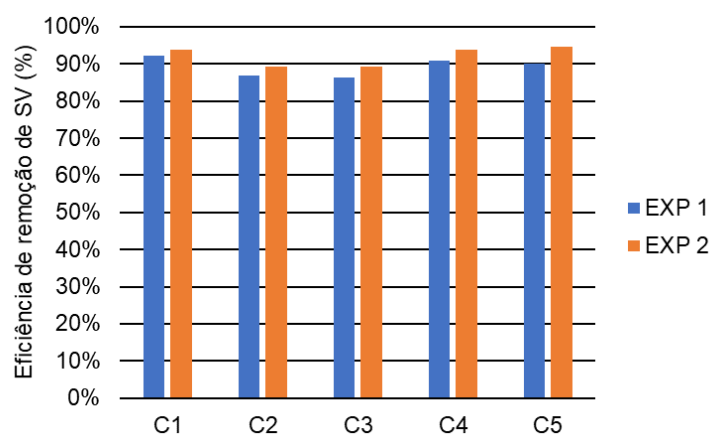


Figura 3.9. Eficiência de remoção de SV em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2.

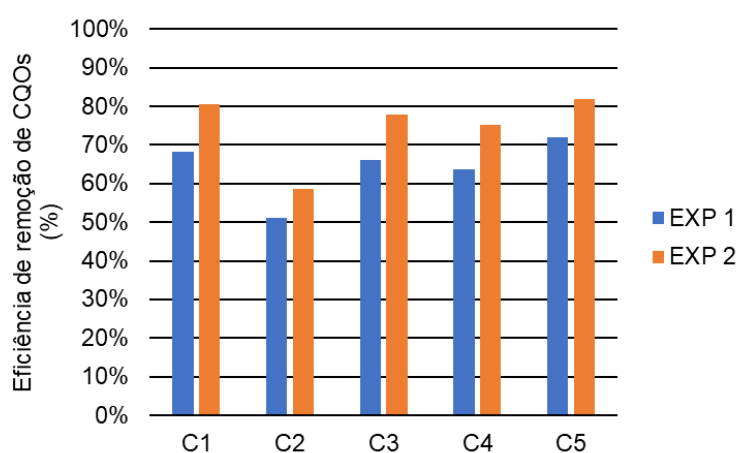


Figura 3.10. Eficiência de remoção de CQOs em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2.

3.3.2.3. Rendimento de produção de metano

A Figura 3.11 apresenta o rendimento na produção de metano para os cinco ciclos de alimentação do Ensaio 2.

O rendimento na produção de biogás, em todos os ciclos, foi maior no biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2). No ciclo C1, o biorreator de controlo (condição experimental 1) teve um rendimento inferior, em 6,4%, relativamente à condição experimental 2. Já no ciclo C2, esta diferença foi de 8,6%. Nos ciclos C3, C4 e C5, o aumento de rendimento foi mais significativo, sendo de 30,3%, 29,4% e 25,0%, respetivamente. Os resultados sugerem, assim, que o consórcio microbiano estava mais desenvolvido e adaptado nos três últimos ciclos, tendo sido possível aumentar o rendimento de produção de metano.

Li et al. (2019) também observaram um maior rendimento de produção de metano nos biorreatores que receberam *biochar*, tendo o melhor resultado apresentado um incremento de 65% comparativamente ao reator de controlo. Este efeito foi reportado como sendo, provavelmente, devido a imobilização dos microrganismos e pela *DIET*. Além disso, durante a metanogénese, supõe-se que o *biochar* poderia atuar como um suporte microbiano adequado e promover a formação de biofilme metanogénico, melhorando a atividade microbiana e, por fim, aumentando a produção de metano.

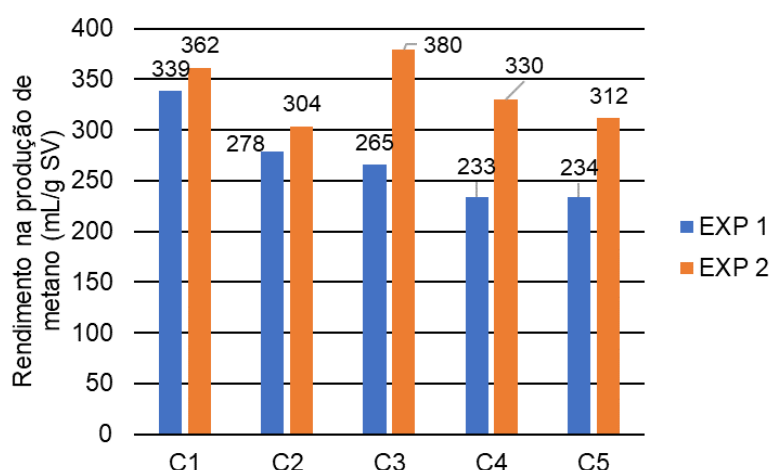


Figura 3.11. Rendimento na produção de metano em todos os ciclos de alimentação do Ensaio 2.

3.3.2.4. Energia elétrica potencial

A Figura 3.12 apresenta o valor potencial de energia elétrica que poderia ser produzida a partir dos volumes acumulados de metano, obtidos ao final do 58º dia (término da produção de biogás no ciclo C5 para a condição de ensaio 2 – com *biochar*).

Observa-se que, para o período de tempo considerado, o biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) produziu metano com capacidade para gerar 55,5 Wh de energia elétrica. Já o metano produzido pelo biorreator de controlo (condição experimental 1) foi capaz de gerar 36,5 Wh de energia elétrica, isto é, um valor 34,0% inferior à condição experimental com *biochar*. Conclui-se assim que, no

longo prazo, o efeito do *biochar* é positivo para o balanço energético final do processo e auxilia no aumento do rendimento final de toda a geração de energia elétrica a partir da DA.

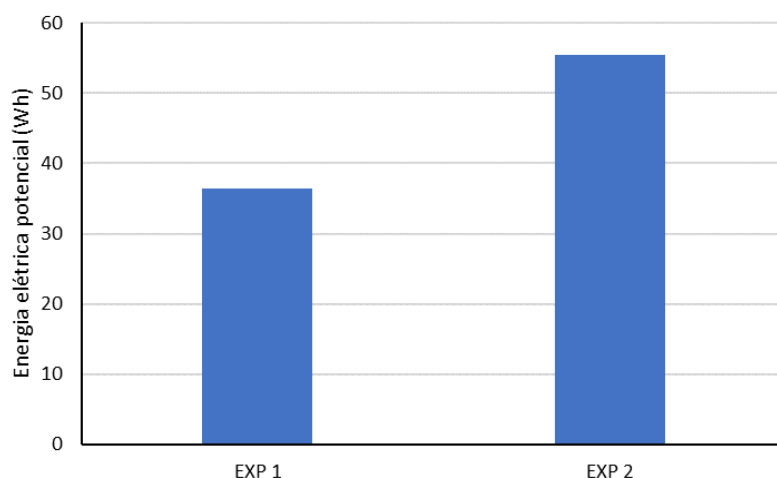


Figura 3.12. Energia elétrica que poderá ser produzida potencialmente a partir dos volumes acumulados de metano, obtidos nas duas condições experimentais do Ensaio 2.

A Figura 3.13 apresenta os resultados para o cálculo do potencial de produção de energia elétrica a partir do biogás, considerando-se uma composição média de 60% (v/v) de metano. Observa-se que a energia elétrica produzida com o biogás obtido na condição experimental de controlo é de 31 Wh, enquanto que para a condição experimental com *biochar* é de 48 Wh. Como era de se esperar, a produção é menor do que a que foi calculada a partir do metano puro, por conta de se considerar a composição média do biogás com 60% (v/v). Entretanto, fazendo-se a comparação entre as duas condições experimentais tem-se que o biorreator de controlo tem uma capacidade de produzir energia elétrica a partir do biogás com um valor 35% inferior ao do biorreator com *biochar*.

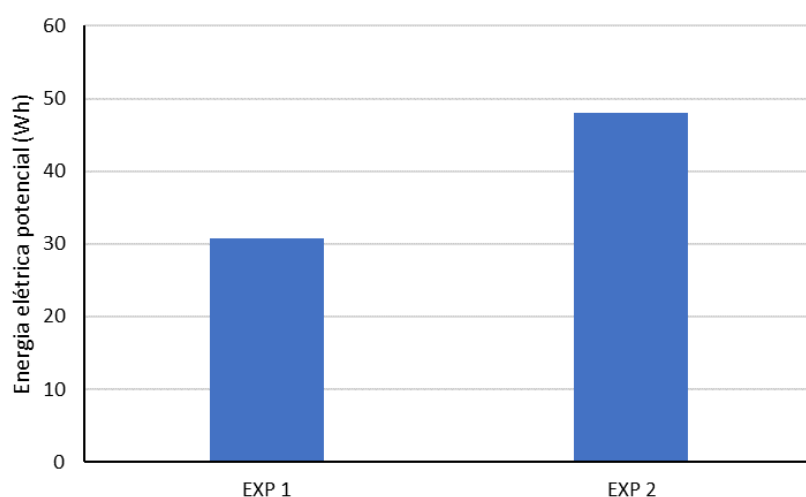


Figura 3.13. Energia elétrica que poderá ser produzida potencialmente a partir dos volumes acumulados de biogás, obtidos nas duas condições experimentais do Ensaio 2.

3.3.3. Ensaio 3

3.3.3.1. Análise quantitativa e qualitativa metano

No Ensaio 3 procurou-se avaliar se os efeitos positivos encontrados nos ensaios anteriores eram devidos a possíveis nutrientes libertados no meio pelo *biochar* e que beneficiavam a DA. A Figura 3.13 apresenta a curva de volume acumulado de metano durante o ensaio 3 do presente trabalho, sem e com a adição de *biochar* lavado.

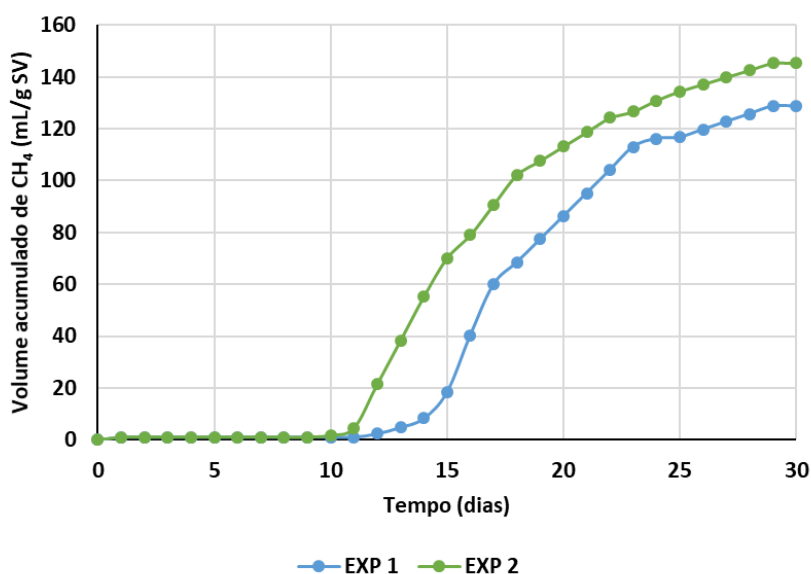


Figura 3.13. Produção acumulada de metano nas duas condições experimentais do Ensaio 3 (Exp 1 – sem *biochar*, Exp 2 – com *biochar* lavado)

O biorreator que recebeu o *biochar* lavado (condição experimental 2) apresentou uma *lag phase* de 11 dias, sendo menor do que a *lag phase* do biorreator de controlo (condição experimental 1), com 14 dias (aumento de 21,4%). Conforme discutido nos dois ensaios anteriores, diversos autores identificaram estes dois comportamentos em biorreatores com *biochar*. Além dos já citados, Sunyoto et al. (2016) também reportou ganhos na diminuição da *lag phase* entre 36% e 41% tendo trabalhado com a DA em dois estágios e conseguido observar este efeito tanto no biorreator produtor de bioH₂, como no biorreator produtor de metano.

Em relação à produção de metano, a condição experimental 2 (com *biochar*) apresentou um acréscimo de 11,5% relativamente ao controlo (145 mL/g SV contra 129 mL/g SV, respetivamente). Diversos autores também obtiveram resultados semelhantes na produção final de CH₄. Sunyoto et al. (2016) obtiveram um resultado favorável de 10% no volume acumulado de metano, enquanto Shen et al. (2016) apresentaram resultados de até 13%, em linha com o que foi apresentado por Fagbohunbe et al. (2016) (de 12%). Os resultados registados por Jang et al. (2018) e Li et al. (2019) são mais discrepantes e apresentam um aumento do volume acumulado de metano na ordem de 122% e 32%, respetivamente. Esta diferença pode estar associada aos diferentes substratos utilizados nos diversos estudos.

Comparando-se os resultados deste ensaio com o do 1º ciclo de alimentação do Ensaio 2 (*biochar* não lavado) verifica-se que o comportamento da DA é praticamente o mesmo. A *lag phase*, na condição experimental com *biochar*, diminuiu em 18,1% relativamente ao controlo do ensaio 2, enquanto que essa redução foi de 21,4% no Ensaio 3. Quanto à produção acumulada de metano, o biorreator que recebeu o *biochar* teve um aumento de 11,5%. no Ensaio 3. e 6%, no 1º ciclo de alimentação do Ensaio 2, relativamente aos biorreatores de controlo de cada ensaio. A diferença em ambos os casos (*lag phase* e produção acumulada de metano) foi reduzida e pode estar relacionada aos substratos utilizados em cada processo. Desta forma, é possível sugerir que a imobilização do consórcio microbiano e a DIET são, possivelmente, efeitos mais determinantes para os ganhos obtidos com o *biochar* do que a libertação de nutrientes no meio, uma vez que, comparando os Ensaios 2 e 3, o comportamento é praticamente o mesmo.

Apesar dos possíveis nutrientes libertados pelo *biochar* não parecerem ser os únicos responsáveis pelos efeitos positivos da adição do material carbonáceo ao meio onde decorre a DA, eles ainda são importantes no alcance da maior eficiência da DA e não devem ser descartados. Ko et al. (2018) utilizaram carvões ativados (CAs) impregnados com níquel e obtiveram melhores resultados na produção de metano do que nos biorreatores que receberam CAs sem impregnação. Além disso, Jang et al. (2018) utilizaram *biochar* rico em micro e macronutrientes benéficos à DA, tendo associado os resultados positivos a estes elementos.

3.3.3.2. Eficiências de remoção de SV e CQOs

A Figura 3.14 mostra a eficiência de remoção dos SV e CQOs nas duas condições do Ensaio 3.

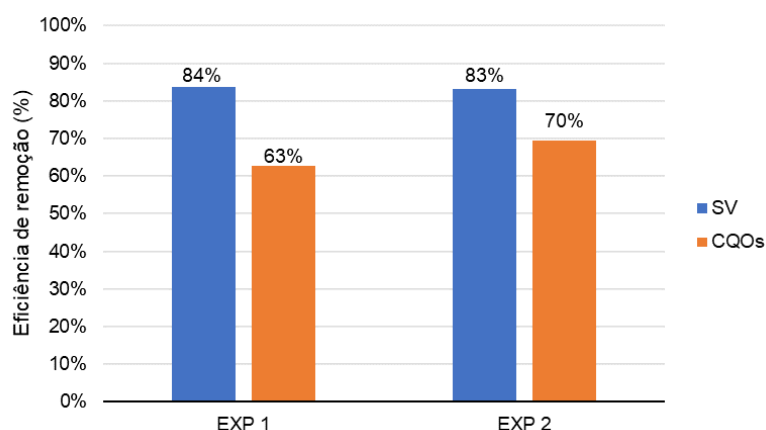


Figura 3.14. Eficiência de remoção de SV, CQOt e CQOs nas duas condições experimentais do Ensaio 3.

Verifica-se que, em termos de remoção de SV, os dois biorreatores tiveram o mesmo resultado (83,8% para o biorreator de controlo e 83,2% para o biorreator que recebeu o *biochar* lavado). Isto sugere que há um aumento da comunidade microbiana no biorreator que recebeu o *biochar* que faz com que aumente a quantidade de SV na mistura final presente neste biorreator. Assim, tornou-se necessário analisar também a eficiência de remoção do CQOs. Para este parâmetro, observa-se que o biorreator

com *biochar* lavado (condição experimental 2) teve uma maior eficiência de remoção (69,5%) do que o controle (condição experimental 1) (62,8%).

O biorreator que recebeu o *biochar* no 1º ciclo de alimentação do Ensaio 2 teve uma eficiência de remoção de CQOs de 80%, enquanto que no biorreator de controle foi de 68%. No Ensaio 3, a condição experimental com *biochar* lavado teve uma eficiência de remoção de CQOs de 70% e a condição de controle de 63%. Analisando as condições de controle de ambos os ensaios, pode-se observar que a diferença entre eles foi de 5% na capacidade de remoção, esta diferença pode estar relacionada com o substrato utilizado. Deste modo, para se fazer a comparação entre a condição experimental com *biochar*, nos dois ensaios, é preciso diminuir estes 5% (devido à variabilidade do substrato). A eficiência de remoção de CQOs no 1º ciclo do Ensaio 2 foi de 80% e do Ensaio 3 foi de 70%. Observa-se um ganho de 5% na capacidade de remoção de CQOs com a presença dos nutrientes na estrutura do *biochar*. No Ensaio 3, a produção acumulada de metano, para a condição experimental com *biochar*, no final do processo, foi de 143 mL/g SV, enquanto que no Ensaio 2 foi de 182 mL/g SV. Comparando-se os resultados obtidos nos biorreatores de controle (129 mL/g SV, para o Ensaio 3, e 167 mL/g SV, para o Ensaio 2, ou seja, uma diferença de 38 mL/gSV) e retirando-se esta diferença da análise dos biorreatores com *biochar*, obtém-se um ganho de apenas 0,5% do Ensaio 2 para o Ensaio 3. Assim, sugere-se que estes nutrientes têm uma reduzida influência no processo de ativação do consórcio microbiano, aumentando muito ligeiramente a capacidade de remoção de CQOs. Assim, o fornecimento de nutrientes pelo *biochar* não parece ter sido o fator determinante para os ganhos obtidos.

Não foram encontrados quaisquer estudos sobre o efeito da lavagem do *biochar* na eficiência da DA.

3.3.3.3. Rendimento da produção metano

A Figura 3.15 mostra o rendimento na produção de metano nas duas condições experimentais do Ensaio 3.

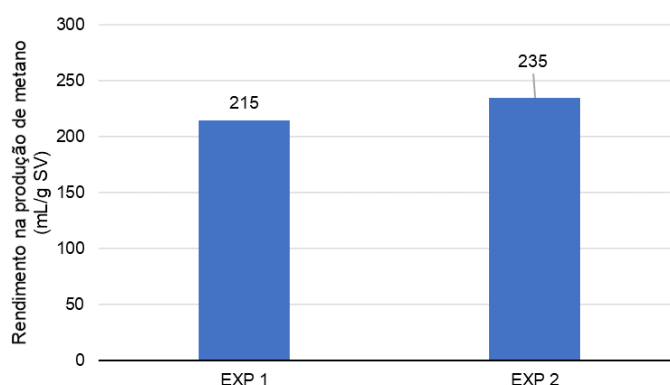


Figura 3.15. Rendimento na produção de metano nas duas condições experimentais do ensaio 3.

O biorreator que recebeu o *biochar* (condição experimental 2) apresentou um acréscimo da produção de metano de 8,5 % (235 mL/g SV) comparativamente ao controle (condição experimental 1) (215 mL/g SV). Não foram encontrados estudos com lavagem do carvão para se fazer uma comparação específica.

3.3.3.4. Variação do pH

A Figura 3.16 apresenta o pH no início e no final do processo de digestão anaeróbia, nas duas condições experimentais do Ensaio 3.

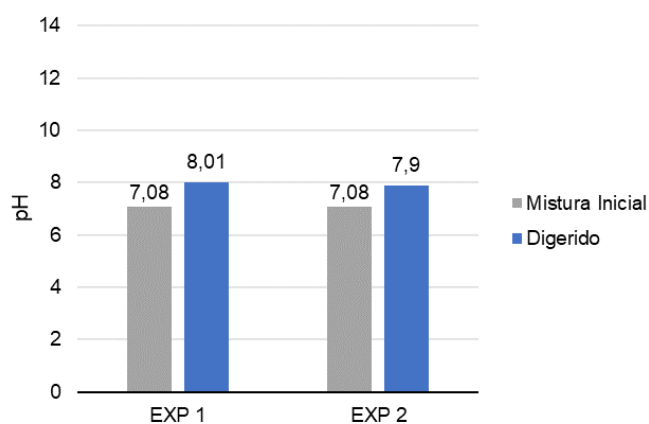


Figura 3.16 Variação do pH entre a mistura inicial e o digerido no final do processo de DA, nas duas condições experimentais do Ensaio 3.

À semelhança do Ensaio 1, houve um aumento do pH nas duas condições experimentais, mesmo tendo sido utilizado desta vez o *biochar* lavado, o qual apresentava um pH ácido de 5,5. Desta forma, pode-se concluir que o aumento do pH se deveu essencialmente à atividade microbiana do consórcio anaeróbio e não à adição de *biochar*.

3.3.4. Modelo matemático de Gompertz

A Tabela 3.13 apresenta o resumo dos valores obtidos para as variáveis cinéticas do modelo de Gompertz, para o Ensaio 1, para o 1º ciclo de alimentação dos Ensaios 2 e 3, bem como o coeficiente de determinação (R^2). O modelo foi aplicado para a produção de biogás no Ensaio 1, pois não foi possível analisar-se a produção diária de metano neste caso. Já para os Ensaios 2 e 3, o modelo foi aplicado para a produção de metano, uma vez que toda a análise do presente trabalho se faz relativamente a estes valores.

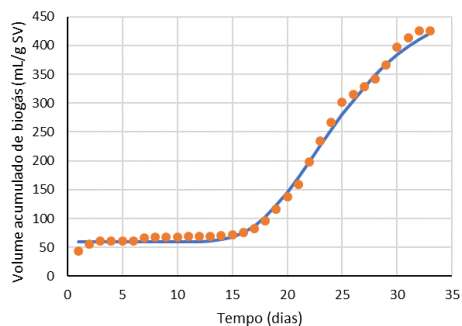
Observa-se que os valores obtidos estão em linha com os resultados experimentais, sendo, assim, possível utilizar o modelo para determinação dos volumes diários produzidos. Os valores de R^2 obtidos estão na faixa encontrada por diversos autores (entre 0,992 e 0,998) (Cai et al., 2016; Lü et al., 2016; Luo et al., 2015).

As Figura 3.17 e 3.18 apresentam os gráficos com a curva experimental e a curva obtida pelo ajustamento do modelo de Gompertz. Em todos os ensaios houve uma boa convergência entre os valores do modelo e os valores experimentais.

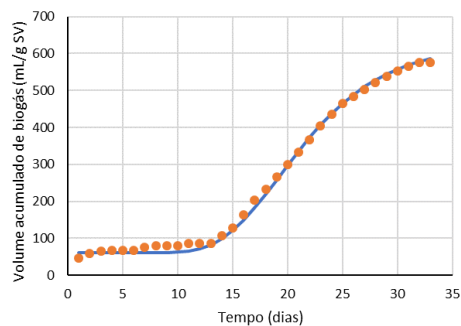
Tabela 3.13. Constantes cinéticas do modelo de Gompertz aplicado ao volume de biogás (Ensaio 1) e volume de metano (Ensaio 2 e 3) e coeficiente de determinação (R^2).

Ensaio	Volume acumulado (mL/g SV)	P (mL/g SV)	R_{\max} (mL/g SV.dia)	λ (dias)	R^2
EXP 1	426	423	27,9	17	0,996
EXP 3	576	565	39,4	14	0,998
EXP 4	620	606	43,8	13	0,997
EXP 5	531	529	34,3	16	0,998
EXP 6	574	579	38,1	15	0,999
EXP 7	585	579	37,7	14	0,998
EXP 2.1 – C1	169	171	12,9	10	0,997
EXP 2.2 – C1	181	182	13,9	8	0,997
EXP 3.1	129	130	13,2	13	0,997
EXP 3.2	145	147	16,4	11	0,997

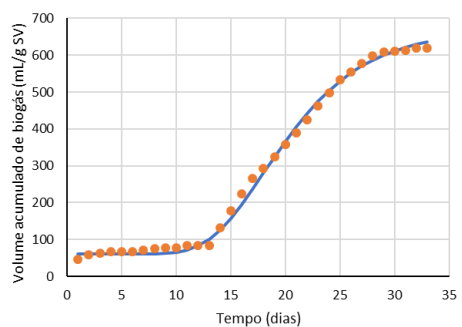
P: Produção máxima de biogás ou CH_4 ; R_{\max} : Taxa máxima diária de produção de biogás ou CH_4 ; λ : Duração da *lag phase*



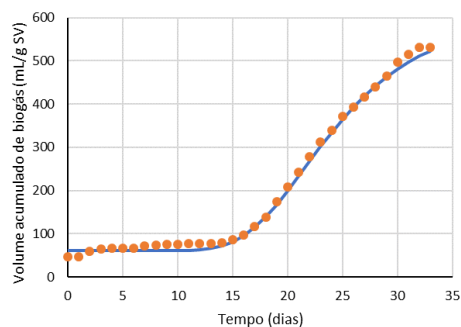
(a) Curva para a condição experimental 1 (controlo) do Ensaio 1.



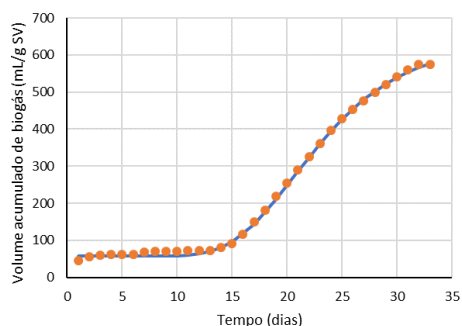
(b) Curva para a condição experimental 3 (10 g/L e <250 μm) do Ensaio 1.



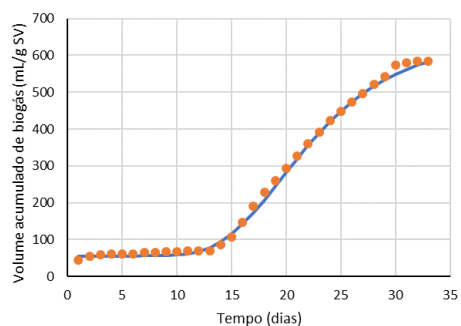
(c) Curva para a condição experimental 4 (15 g/L e <250 μm) do Ensaio 1.



(d) Curva para a condição experimental 5 (5 g/L e 500-1000 μm) do Ensaio 1.

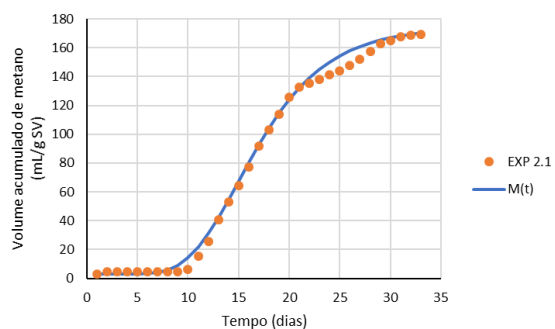


(e) Curva para a condição experimental 6 (10 g/L e 500-1000 μm) do Ensaio 1.

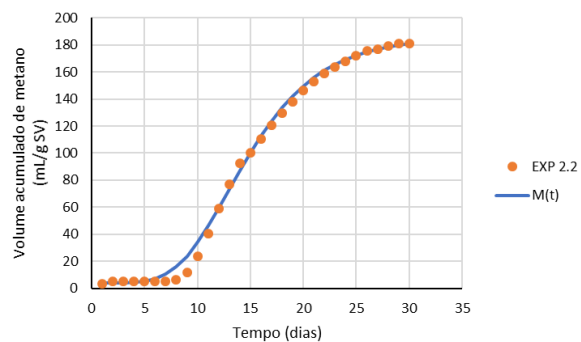


(f) Curva para a condição experimental 7 (15 g/L e 500-1000 μm) do Ensaio 1.

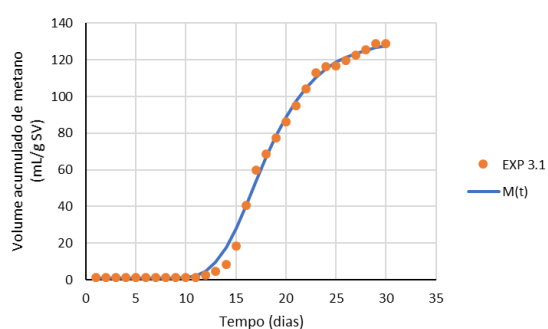
Figura 3.17. Ajustamento do modelo de Gompertz aos resultados experimentais do ensaio 1 deste trabalho.



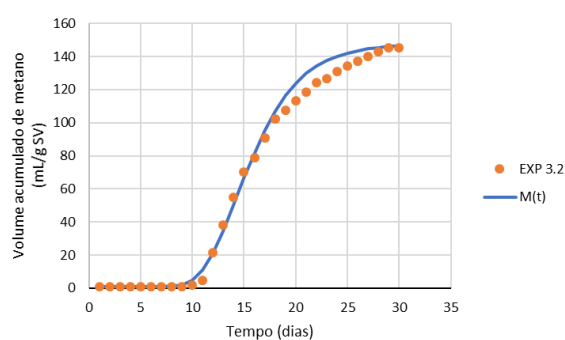
(g) Curva para a condição experimental 2.1 (controlo) do Ensaio 2.



(h) Curva para a condição experimental 2.2 (15 g/L e < 250 μ m) do Ensaio 2.



(i) Curva para a condição experimental 3.1 (controlo) do Ensaio 3.



(j) Curva para a condição experimental 3.2 (15 g/L e <250 μ m) do Ensaio 3.

Figura 3.18. Ajustamento do modelo de Gompertz aos resultados experimentais dos ensaios 2 e 3 deste trabalho.

4. Conclusões

A partir das caracterizações dos inóculos e substratos utilizados foi possível registrar-se que os valores de sólidos, CQO e nitrogénio variaram entre as amostras recolhidas em momentos diferentes. Foi possível observar-se que os valores obtidos estão dentro dos intervalos encontrados por outros autores para a fração orgânica de FORSU.

O *biochar* utilizado apresentou uma uniformidade nos tamanhos de partículas, o que permitiu escolher apenas duas granulometrias: <250 µm e entre 500 µm e 1 mm.

A análise próxima do *biochar* mostrou que este tinha uma humidade reduzida (6,1%), assim como um teor reduzido de matéria volátil (12,5%). O teor de carbono fixo (61,1%) foi elevado, o que pode ser explicado pelo método de produção (pirólise) que não oxida a estrutura carbonácea mais resistente, por ocorrer na ausência de oxigénio. Já a análise elementar mostrou que o principal elemento constituinte do *biochar* era o carbono, o qual constitui a estrutura de carbono fixo do *biochar*.

A partir da análise termogravimétrica foi possível concluir-se que o *biochar* é termicamente estável, perdendo apenas 7,6% da sua massa até à temperatura de 850°C. A caracterização textural mostrou que o *biochar* tem uma área superficial específica aparente relativamente reduzida (53,4 m²/g), o que limita sua capacidade de adsorção de contaminantes do meio.

Pela análise mineral do *biochar* concluiu-se que os principais constituintes foram o Si, Al, Fe, K, Mg, os quais correspondem aos principais elementos constituintes da biomassa de partida (eucalipto). O ensaio de lixiviação apresentou valores abaixo dos limites de deteção, tendo também sido observado que o *biochar* não libertou metais pesados contaminantes. Contudo, liberta P, sendo este um macronutriente importante para a DA, assim como o micronutriente Fe, também utilizado na constituição de diversas enzimas do processo de DA.

No Ensaio 1, o melhor resultado foi obtido pelo biorreator que recebeu a maior concentração de *biochar* (15 g/L) e a menor granulometria (<250 µm) (condição experimental 4). Esta condição experimental apresentou uma *lag phase* com uma redução de 22,2% relativamente ao biorreator de controlo (condição experimental 1) e uma produção acumulada de biogás com um acréscimo de 31,3% também comparativamente ao controlo. Foi também possível observar-se que quanto maior era a concentração de *biochar* e menor o tamanho de partícula, melhores foram os resultados obtidos. Sugeriu-se, desta forma, que a adição de *biochar* na DA pode ter efeitos positivos, seja pela imobilização das bactérias e maior desenvolvimento do consórcio microbiano, como pela promoção da DIET, acelerando a degradação do substrato. No que diz respeito à composição do biogás em CH₄, a adição de *biochar* não promoveu nem prejudicou o teor de CH₄, já que os resultados de todas as condições experimentais foram semelhantes (entre 80% e 85% v/v de CH₄).

O ciclo de alimentação 1 do Ensaio 2 confirmou que o *biochar* auxilia na redução da *lag phase* (18% inferior ao do biorreator de controlo) e no aumento da produção acumulada de metano (6% superior ao do biorreator de controlo). Nos ciclos de alimentação 2 a 5, foi possível observar-se que a condição experimental 2 (com *biochar*) apresentou um melhor rendimento na produção acumulada de CH₄, com um acréscimo entre 8% e 30% relativamente ao biorreator de controlo. Também foi possível observar-

se que a taxa diária de produção de metano foi maior em todos os ciclos de alimentação, fazendo com que a DA finalizasse mais cedo e com um maior conteúdo de CH₄ no biorreator contendo o *biochar*. As curvas de produção de metano com o *biochar* (condição experimental 2) apresentaram uma tendência de aumento acentuado e de afastamento da curva do biorreator sem *biochar* (ensaio de controlo). Parece assim evidente que, na presença do *biochar*, o consórcio bacteriano é capaz de degradar mais rapidamente e em maior quantidade o substrato orgânico, obtendo-se uma maior eficiência de remoção, tanto dos SV quanto da CQOs.

Dos resultados do Ensaio 3 foi possível concluir-se que, mesmo quando se utilizou o *biochar* lavado (sem elementos químicos lixiviáveis inibidores ou ativadores da DA), o comportamento das duas condições experimentais (controlo e com *biochar* na concentração de 15 g/L e granulometria <250 µm) foi idêntico ao observado no Ensaio 2 (com *biochar* não lavado), apresentando uma menor *lag phase* e um maior volume acumulado de metano.

Em suma, a adição de *biochar* diretamente na DA traz benefícios nomeadamente (i) na redução da *lag phase*, (ii) no aumento da taxa de produção diária do biogás e (iii) na maior biodegradabilidade do substrato, ocasionando um maior volume acumulado de biogás produzido.

Após a conclusão do presente trabalho, é importante destacar os tópicos seguintes para continuação do estudo sobre a aplicação de *biochar* na DA:

- Realização de um ensaio de longo prazo com o *biochar* lavado, como realizado no Ensaio 2 desta dissertação, para se avaliar se o carvão mantém as suas propriedades a longo prazo;
- Estudar a adição do *biochar* em processos contínuos e semi-contínuos;
- Realizar estudos com outros tipos de *biochars*, tanto de diferentes matérias-primas como de diferentes processos de produção;
- Avaliar a capacidade do *biochar* adsorver contaminantes da DA e manter o tamponamento do biorreator;
- Avaliar o comportamento do *biochar* na DA à escala piloto, antes da escala industrial;
- Realizar uma análise económica do custo da implementação da utilização de *biochar* a nível industrial;
- Realizar uma análise do ciclo de vida para se compreender os impactes ambientais de utilização de *biochar* a nível industrial.

Referências Bibliográficas

- Abbasi, T., Tauseef, S. M., & Abbasi, S. A. (2012). Anaerobic digestion for global warming control and energy generation—An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3228–3242. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.046>
- Algapani, D. E., Qiao, W., di Pumpo, F., Bianchi, D., Wandera, S. M., Adani, F., & Dong, R. (2018). Long-term bio-H₂ and bio-CH₄ production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. *Bioresource Technology*, 248, 204–213. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.164>
- Amaya, O. M., Barragán, M. T. C. T., & Almendariz, F. J. (2012). Microbial Biomass in Batch and Continuous System. In *Genetic Engineering - Basics, New Applications and Responsibilities* (Vol. 2, p. 64). InTech. <https://doi.org/10.5772/32009>
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (2003). Applications of the Anaerobic Digestion Process, 82, 1–33. https://doi.org/10.1007/3-540-45838-7_1
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(6), 755–781. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>
- ASTM D1762 – 84 (2013) Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal
- Baek, G., Kim, J. J., Kim, J. J., & Lee, C. (2018). Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Energies*, 11(1), 107. <https://doi.org/10.3390/en11010107>
- Barua, S., & Dhar, B. R. (2017). Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 244, 698–707. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.023>
- Biochar Info. (2019). Biochar Info. Disponível em: <https://www.biochar.info/biochar.terra-preta.cfml>. Acedido em: 03/01/2019
- Bouallagui, H., Haouari, O., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Marouani, L., & Hamdi, M. (2004). Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochemistry*, 39(12), 2143–2148. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.11.022>
- Cai, J., He, P., Wang, Y., Shao, L., & Lü, F. (2016). Effects and optimization of the use of biochar in anaerobic digestion of food wastes. *Waste Management & Research*, 34(5), 409–416. <https://doi.org/10.1177/0734242X16634196>
- Carrilho, N. F. Q. (2012). Valorização de bio-resíduos alimentares por digestão anaeróbia acentralizada – Caso de estudo: Campus da FCT/UNL. Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.
- Caterpillar. (2019). Caterpillar. Disponível em: https://www.cat.com/pt_BR/products/new/power-systems/electric-power-generation/gas-generator-sets/18487651.html. Acedido em: 02/08/2019

- Carvalho, L. J. I. (2010). Avaliação do potencial de produção de biogás a partir de biomassa proveniente de culturas dedicadas e de lamas de ETAR. Tese de mestrado - Universidade Técnica de Lisboa.
- Centro Regional de Informações das Nações Unidas (2015). Disponível em: <https://www.unric.org/pt/17-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel>. Acedido em: 27/08/2019
- Choong, Y. Y., Norli, I., Abdullah, A. Z., & Yhaya, M. F. (2016). Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. *Bioresource Technology*, 209, 369–379. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.028>
- Crespo, E. de J. M. (2013). Digestão Anaeróbia de resíduos agroalimentares: Reutilização das frações líquidas e sólidas (state-of-art). Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.
- Decreto-Lei n° 239/97 de 9 de setembro. Ministério do Ambiente, Portugal.
- Decreto-Lei n° 103/2015 de 15 de junho. Ministério da Economia, Portugal.
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2010). *Biogas from Waste and Renewable Resources* (1st ed., Vol. 91). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527632794>
- Dias, C. (2014). Estudo da adsorção de CO₂ gasoso em biocarvão (biochar). Tese de mestrado - Universidade de Coimbra.
- Elsamadony, M., & Tawfik, A. (2015). Potential of biohydrogen production from organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) using pilot-scale dry anaerobic reactor. *Bioresource Technology*, 196, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.048>
- EN 12457-1:2002. Characterisation of waste. Leaching. Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges. One stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
- EN 1590:2011. Solid biofuels – Determination of major elements – Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na and Ti
- Fagbohunbe, M. O., Herbert, B. M. J., Hurst, L., Ibeto, C. N., Li, H., Usmani, S. Q., & Semple, K. T. (2017). The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion. *Waste Management*, 61, 236–249. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.028>
- Fagbohunbe, M. O., Herbert, B. M. J., Hurst, L., Li, H., Usmani, S. Q., & Semple, K. T. (2016). Impact of biochar on the anaerobic digestion of citrus peel waste. *Bioresource Technology*, 216, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.106>
- Fatih Demirbas, M. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86(SUPPL. 1), S151–S161. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.043>
- Félix, C. M. (2018). Enriquecimento de “biochars” e carvões ativados com Fósforo. Tese de mestrado – Universidade Nova de Lisboa
- Fernandes, M. J., Moreira, M. M., Paíga, P., Dias, D., Bernardo, M., Carvalho, M., ... Delerue-Matos, C. (2019). Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food

- wastes for the removal of fluoxetine. *Bioresource Technology*, 292(July), 121973. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121973>
- Gavala, H. N., Angelidaki, I., & Ahring, B. K. (2003). Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 81, 57–91. <https://doi.org/10.1007/3-540-45838-7>
- Gómez, X., Meredith, W., Fernández, C., Sánchez-García, M., Díez-Antolínez, R., Garzón-Santos, J., & Snape, C. E. (2018). Evaluating the effect of biochar addition on the anaerobic digestion of swine manure: application of Py-GC/MS. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(25), 25600–25611. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2644-4>
- Gul, S., Whalen, J. K., Thomas, B. W., Sachdeva, V., & Deng, H. (2015). Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.03.015>
- Hashimoto, A. G. (1989). Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw. *Biological Wastes*, 28(4), 247–255. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90108-0](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90108-0)
- Hassan, M., Ding, W., Umar, M., & Rasool, G. (2017). Batch and semi-continuous anaerobic co-digestion of goose manure with alkali solubilized wheat straw: A case of carbon to nitrogen ratio and organic loading rate regression optimization. *Bioresource Technology*, 230, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.025>
- Holm-Nielsen, J. B., Al Seadi, T., & Oleskowicz-Popiel, P. (2009). The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology*, 100(22), 5478–5484. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.046>
- ISO 15705:2002. Water quality — Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) — Small-scale sealed-tube method
- ISO 5663:1984 Water quality — Determination of Kjeldahl nitrogen — Method after mineralization with selenium
- Jacinto, S. A. (2014). Sustentabilidade urbana: Análise de viabilidade da implementação de um digestor anaeróbio de Resíduos Orgânicos na freguesia dos Olivais, Lisboa. Tese de Mestrado – Instituto Superior Técnico
- Jang, H. M., Choi, Y.-K., & Kan, E. (2018). Effects of dairy manure-derived biochar on psychrophilic, mesophilic and thermophilic anaerobic digestions of dairy manure. *Bioresource Technology*, 250(October), 927–931. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.074>
- Jende, O., Platzer, C., Cabral, C. B. G., Hoffmann, H., Rosenfeldt, S., Colturato, L. F. de D. B., & Burkard. (2015). Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o brasil: substratos, digestores e uso de biogás. (E. C. de Miranda & W. Roller, Eds.), Projeto Brasil–Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético de Biogás no Brasil – PROBIOGÁS (1st ed.). Brasília: Ministério das Cidades

- Jesus, N. A. L. (2017). Biomassas alternativas para a produção de bioóleo por pirólise catalisada. Tese de mestrado - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
- Karlsson, T., Konrad, O., Lumi, M., Schmeier, N. P., Marder, M., Casaril, C. E., Pedroso, A. G. (2014). Manual Básico de Biogás. Editora UNIVATES. Lajeado
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., & Dawson, L. (2011). The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31(8), 1737–1744. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.021>
- Ko, J. H., Wang, N., Yuan, T., Lü, F., He, P., & Xu, Q. (2018). Effect of nickel-containing activated carbon on food waste anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 266(June), 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.015>
- Kondusamy, D., & Kalamdhad, A. S. (2014). Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1821–1830. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.024>
- Lancinha, S. E. (2016). Produção de Biogás como Fonte Renovável de Energia a partir de Resíduos da Cultura do Milho. Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.
- Lapa, N., Surra, E., Esteves, I. A. A. C., Ribeiro, R. P. P. L., Mota, J. P. B. (2018). Production of Biogas and bioH₂: Biochemical Methods. (M. R. Riaz & D. Chiaramonti, Eds.), Taylor & Francis Group (Vol. 1). <https://doi.org/10.1201/9781315155067>
- Lehmann, J. (2009). Biochar for Environmental Management. (1st ed.). London: Earthscan. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- Li, J., Zhang, M., Ye, Z., & Yang, C. (2019). Effect of manganese oxide-modified biochar addition on methane production and heavy metal speciation during the anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 76, 267–277. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.05.009>
- Li, Q., Qiao, W., Wang, X., Takayanagi, K., Shofie, M., & Li, Y.-Y. (2015). Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge. *Waste Management*, 36, 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.016>
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Emmerich, K. H. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71–106. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.81>
- Lin, R., Cheng, J., Ding, L., & Murphy, J. D. (2018). Improved efficiency of anaerobic digestion through direct interspecies electron transfer at mesophilic and thermophilic temperature ranges. *Chemical Engineering Journal*, 350(May), 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.173>
- Lovley, D. R. (2017). Syntrophy Goes Electric: Direct Interspecies Electron Transfer. *Annual Review of Microbiology*, 71(1), 643–664. <https://doi.org/10.1146/annurev-micro-030117-020420>
- Lü, F., Luo, C., Shao, L., & He, P. (2016). Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids

- by firstly enriching *Methanosaeta* and then *Methanosarcina*. *Water Research*, 90, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.029>
- Lukehurst, C. T., Frost, P., & Al Seadi, T. (2010). Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser contribution to future energy demands. *IAE Bioenergy*.
- Luo, C., Lu, F., Lü, F., Shao, L., & He, P. (2015). Application of eco-compatible biochar in anaerobic digestion to relieve acid stress and promote the selective colonization of functional microbes. *Water Research*, 68, 710–718. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.052>
- Malinowsky, C. (2016). Tratamento dos resíduos sólidos orgânicos da ufsc através de biodigestor anaeróbio. Tese de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X., & Ren, G. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>
- Martins, G., Salvador, A. F., Pereira, L., & Alves, M. M. (2018). Methane Production and Conductive Materials: A Critical Review. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01913>
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabrés, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00023-7)
- Moestedt, J., Nordell, E., Shakeri Yekta, S., Lundgren, J., Martí, M., Sundberg, C., Björn, A. (2016). Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste. *Waste Management*, 47, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.007>
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., & Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19), 9255–9260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.099>
- Mumme, J., Srocke, F., Heeg, K., & Werner, M. (2014). Use of biochars in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 164, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.008>
- Nunes, B. M. (2017). Evolução e Situação atual dos RSU em Portugal: Estudo de caso: comparação dos sistemas de RSU em Sintra e Münster. Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.
- Oliveira, I. (2009). Digestão Anaeróbia de Biomassa utilizando como substrato *Cynara cardunculus* L. Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.
- Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. (2017). Disponível em: <https://nacoesunidas.org/fao-30-de-toda-a-comida-produzida-no-mundo-vai-parar-no-lixo/>.
Acedido em: 15/12/2018
- Pereira, H. F. A. (2018). Produção de biogás a partir da codigestão anaeróbia entre FORSU e Resíduos da Cultura do Milho. Tese de mestrado - Universidade Nova de Lisboa.

- Pereira, S. S., & Curi, R. C. (2012). Modelos de gestão integrada dos resíduos sólidos urbanos: a importância dos catadores de materiais recicláveis no processo de gestão ambiental. *Engenharia Ambiental - Espírito Santo Do Pinhal*, 9(4), 118–138.
- Pilar, M. B. C., Méndez, J. A. A., Muñoz, M. de L. Â. B., Vila, R. A., Blasi, A. B., & Herrero, R. M. (2014). *De Residuo a Recurso - El Camino hacia la Sostenibilidad*. (J. Moreno, R. Moral, & M. P. B. Calderon, Eds.) (1st ed.). Madrid: Ediciones Mundi-Prensa.
- Pinto, R. O. (2006). Avaliação da digestão anaeróbia na bioestabilização de resíduos sólidos orgânicos, lodos de tanques sépticos, dejetos suínos e lixiviado. Tese de doutoramento - Universidade Federal de Santa Catarina.
- Pires, I. C. D. S. A. (2017). Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.). Tese de mestrado - Universidade Federal de São Carlos.
- Plano de Nacional Acção para as Energias Renováveis ao Abrigo da Directiva 2009/28/CE, 2009. Lisboa, Portugal.
- Portal Biochar. (2019). Biochar for sustainable soils. Disponível em: <https://biochar.international/the-biochar-opportunity/biochar-production-and-by-products/>. Acedido em: 05/08/2019
- Portal Eurostat. (2019). Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained>. Acedido em: 01/09/2019
- Portal Gama Gases. (2019). Disponível em: <http://www.gamagases.com.br/propriedades-dos-gases-metano.html>. Acedido em: 15/08/2019
- Portal Portgas. (2019). Disponível em: <https://www.portgas.pt>. Acedido em: 15/08/2019
- Portaria nº 187-A/2014. (2014). Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Portugal.
- Portaria nº 187/2007. (2016). Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos. Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia, Portugal.
- Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8), 1375–1380. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018>
- Rigby, H., & Smith, S. R. (2011). *New Markets for Digestate from Anaerobic Digestion*. Wrap (Vol. 1). London. Imperial College of London.
- Salgado, M. D. F., Abioye, A. M., Junoh, M. M., Santos, J. A. P., & Ani, F. N. (2018). Preparation of activated carbon from babassu endocarp under microwave radiation by physical activation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 105(1), 012116. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/105/1/012116>
- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., & Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*, 129, 457–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
- Schulz, H., & Glaser, B. (2012). Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*,

175(3), 410–422. <https://doi.org/10.1002/jpln.201100143>

- Seadi, T. Al, Rutz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., & Janssen, R. (2008). *Biogas Handbook*. (T. Al Seadi, Ed.) (1st ed.). Esbjerg: University of Southern Denmark Esbjerg.
- Shen, Y., Linville, J. L., Leon, P. A. A. I., Schoene, R. P., & Urgan-Demirtas, M. (2016). Towards a sustainable paradigm of waste-to-energy process: Enhanced anaerobic digestion of sludge with woody biochar. *Journal of Cleaner Production*, 135, 1054–1064. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.144>
- Shrestha, S. (2015). Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass using rumen contents for enhanced biogas production. Master's thesis - University of Hawaii at Mānoa.
- Siddique, N. I., & Wahid, Z. A. (2018). Achievements and perspectives of anaerobic co-digestion: A review, 194(1), 359–371.
- Sinervo, R. (2017). Effects of biochar addition on anaerobic digestion and comparison of different biochar qualities. Master's thesis - University of Jyväskylä.
- Singh, A., & Basak, P. (2018). Economic and environmental evaluation of municipal solid waste management system using industrial ecology approach: Evidence from India. *Journal of Cleaner Production*, 195, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.097>
- Slimane, K., Fathya, S., Assia, K., & Hamza, M. (2014). Influence of Inoculums/Substrate Ratios (ISRs) on the Mesophilic Anaerobic Digestion of Slaughterhouse Waste in Batch Mode: Process Stability and Biogas Production. *Energy Procedia*, 50, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.007>
- Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301–1310. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.016>
- Sun, C., Cao, W., Banks, C. J., Heaven, S., & Liu, R. (2016). Biogas production from undiluted chicken manure and maize silage: A study of ammonia inhibition in high solids anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 218, 1215–1223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.082>
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Yang, L. (2014). Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, 240, 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.081>
- Sunyoto, N. M. S., Zhu, M., Zhang, Z., & Zhang, D. (2016). Effect of biochar addition on hydrogen and methane production in two-phase anaerobic digestion of aqueous carbohydrates food waste. *Bioresource Technology*, 219, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.089>
- Surra, E., Bernardo, M., Lapa, N., Esteves, I. A. A. C., Fonseca, I., & Mota, J. P. B. (2019). Biomethane production through anaerobic co-digestion with Maize Cob Waste based on a biorefinery concept: A review. *Journal of Environmental Management*, 249(June), 109351. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109351>
- Surra, E., Costa Nogueira, M., Bernardo, M., Lapa, N., Esteves, I., Fonseca, I. (2019). New adsorbents

- from maize cob wastes and anaerobic digestate for H₂S removal from biogas. *Waste Management*, 94, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.048>
- Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y. ling, Zeng, G., Hu, X., Jiang, L. (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>
- Tan, Z., Lin, C. S. K., Ji, X., Rainey, T. J. (2017). Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*, 116(March), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2017.03.017>
- Townsend, R. D. (1981). *Anaerobic Digestion*. (R. D. Townsend, Ed.) (1st ed.). Columbus: EPA
- Trotta, P. (2011). A gestão de resíduos sólidos urbanos em portugal. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão, Rio de Janeiro. ISSN 1984-9354
- Wambugu, C. W., Rene, E. R., van de Vossenberg, J., Dupont, C., & van Hullebusch, E. D. (2019). Role of biochar in anaerobic digestion based biorefinery for food waste. *Frontiers in Energy Research*, 7. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00014>
- Wang, H. (2018). *Anaerobic digestion of dairy manure: effect of mixing, tannins, and biochar additives*. Doctor's thesis - University of Wisconsin-Madison
- Waqas, M., Nizami, A. S., Aburizaiza, A. S., Barakat, M. A., Ismail, I. M. I., & Rashid, M. I. (2018). Optimization of food waste compost with the use of biochar. *Journal of Environmental Management*, 216, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.015>
- World Nuclear Association. (2019). Disponível em: from <https://www.world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>. Acedido em: 05/09/2019
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.038>
- Zhang, J., Lü, F., Luo, C., Shao, L., & He, P. (2014). Humification characterization of biochar and its potential as a composting amendment. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(2), 390–397. <https://doi.org/10.1016/S1>